

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

DESARROLLO DE MATERIALES ANTICORROSIVOS A BASE DE POLÍMEROS CONDUCTORES Y CAPAS AUTOENSAMBLADAS

Ana Laura Correa Borroel

Tesis Doctoral

Asesores: Silvia Gutiérrez Granados
Pilar Herrasti González

Mayo de 2010

Resumen

La oxidación espontánea de un metal en contacto con un electrolito o con el aire recibe el nombre de “corrosión”. La prevención o disminución de la misma es un área de investigación en continuo desarrollo, el interés de los investigadores por estudiar nuevas metodologías de protección de metales frente a este proceso radica en los altos costes que supone el reemplazamiento de las piezas metálicas dañadas con un alto coste para las industrias. Son muchas las metodologías empleadas para minimizar la corrosión, una de las más comunes es recubrir el sustrato metálico con compuestos orgánicos, entre ellos pinturas. El problema de estos compuestos es la denominada delaminación, lo que produce una exposición del metal al medio corrosivo con la consiguiente corrosión del mismo. El uso de compuestos orgánicos como los polímeros conductores se ha extendido en los últimos años, debido principalmente a sus excelentes propiedades redox y a su fácil deposición. El mayor problema que presentan es la baja adherencia sobre el sustrato lo que hace que su uso se vea limitado en el tiempo, además de su alta porosidad lo que permite que el electrolito pueda penetrar y llegar al sustrato metálico. En esta tesis hemos abordado dos alternativas para solucionar este problema, la primera es la adsorción de un organosilano, con excelentes propiedades de anclaje entre el metal y el material orgánico, previa a la deposición del material orgánico, en nuestro caso polipirrol y una segunda alternativa es la deposición del polipirrol y posterior adsorción del organosilano con el objetivo de disminuir la porosidad.

Este trabajo aborda por tanto, el estudio de recubrimientos a base de polipirrol y organosilanos sobre aluminio y acero al carbón. Para ello se han preparado recubrimientos del tipo: sustrato/polipirrol/organosilanos y sustrato/organosilanos/polipirrol. Los organosilanos que se han utilizados son de diferentes naturaleza como el Bis 1,2 [trietoxisilil] etano (BTSE) y el propiltrimetoxisilano, con el fin de discutir la influencia de la naturaleza y propiedades de este en las propiedades anticorrosivas. Los estudios de corrosión incluyen medidas de la velocidad de corrosión, haciendo uso del método de Tafel, medidas de la variación de potencial a circuito abierto con el tiempo, impedancia, estudio del proceso mediante disco rotatorio, microscopia electroquímica y estudios acelerados de corrosión empleando una cámara de niebla salina.

INDICE

Resumen.	i
---------------	---

Introducción General.	1
----------------------------	---

Capítulo I

Introducción

1.1	Precedents.	5
1.2	Protective Coatings.	6
1.3	Conductive Polymers.	7
1.4	Polymerization on oxidable electrodes.	11
	1.4.1 Influence of the pH	12
	1.4.2 Influence of medium.	13
	1.4.3 Electroplating of pyrrole on aluminum.	13
	1.4.4 Electroplating on Carbon steel.	15
1.5	Organosilanos	16
	1.5.1 Adsorption of Organosilanes on metals.	18
	1.5.2 Substrate treatment.	19
	1.5.3 Coating Thickness.	20
	1.5.4 Curing Process	20
	1.5.5 Corrosion behavior of Organosilane layers	21
1.6	New Strategies.	23
1.7	Bibliography.	24

Capítulo II

Obtención y caracterización de recubrimientos de polipirrol y silanos sobre aluminio

2.0	Introducción.	27
2.1	Pretratamiento Aluminio 2024.	28
	2.1.1 Sección Experimental.	28
	2.1.2 Resultados y Discusión.	29
	2.1.2.1 Lijado de Aluminio (Pretratamiento 1)	29
	2.1.2.2 Formación de Al/Al ₂ O ₃ en medio ácido (Pretratamiento 2)	29
	2.1.2.3 Formación de Al/Al ₂ O ₃ en medio alcalino (Pretratamiento 3)	32
2.2	Adsorción de organosilanos sobre aluminio 2024 (Al/Al ₂ O ₃ /Silano).	33
	2.2.1 Sección Experimental.	34
	2.2.2 Resultados y discusión.	35
2.3	Preparación de la capa de polipirrol sobre aluminio (Al/Ppy).	38
	2.3.1. Sección Experimental	38
	2.3.1.1 Preparación de la capa de polipirrol en medio nítrico sobre aluminio Al _{lij} /Ppy _{HNO3}	38
	2.3.1.2 Preparación de la capa de polipirrol en medio oxálico sobre aluminio (Al/Al ₂ O ₃ /Ppy _{ox})	39
	2.3.2 Resultados y discusión.	39
	2.3.2.1 Al _{lij} /Ppy _{HNO3}	39
	2.3.2.2 Al/Al ₂ O ₃ /Ppy _{ox}	41
2.4	Preparación de bicapas	43
	2.4.1 Al/Silano/Ppy.	43
	2.4.1.1 Sección Experimental	
	2.4.1.1.1 Al/silano/Ppy _{HNO3}	43
	2.4.1.1.2 Al/silano/Ppy _{ox}	43
	2.4.1.2 Resultados y discusión	43
	2.4.1.2.1. Al/silano/Ppy _{HNO3}	43
	2.4.1.2.2 Al/silano/Ppy _{ox}	47
	2.4.2 Sección Al/Ppy/silano.	49
	2.4.2.1 Sección Experimental	49
	2.4.2.2. Resultados y discusión	50
	2.4.2.2.1 Al /Ppy _{HNO3} /silano.	50

2.4.2.2.2	Al /Ppy _{ox} /silano.	51
2.5	Cromatizado de aluminio (Al/Al ₂ O ₃ /Cr)	52
2.5.1	Sección Experimental.	52
2.5.2	Resultados y Discusión.	53
2.6	Estudios por microcopia electroquímica (SECM)	54
2.6.1	Sección experimental.	55
2.6.1.1	Instrumentación.	55
2.6.1.2	Microsensor eletroquímico.	56
2.6.2.	Resultados y discusión.	56
2.6.2.1	Capa de óxido (Al/Al ₂ O ₃)	57
2.6.2.2	Al/Al ₂ O ₃ /Organosilanos: Al/Al ₂ O ₃ /S1.	58
2.6.2.3.	Al/Al ₂ O ₃ /Ppy.	59
2.6.2.4.	Bicapas: Organosilanos/Ppyox: Al/Al ₂ O ₃ /S1/Ppyox.	60
2.6.2.5.	Bicapa: Ppy/organosilanos: Al/Al ₂ O ₃ /Ppyox/S1	61
2.7	Conclusiones.	63
2.8	Bibliografía.	63

Capítulo III

Estudio de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos de polipirrol y silanos sobre aluminio

3.0	Introducción.	65
3.1	Curvas Potenciodinámicas	65
3.1.1	Sección Experimental.	66
3.1.1.1	Campo Alto.	66
3.1.1.2	Campo bajo.	66
3.1.2	Resultados	66
3.1.2.1	Campo Alto.	66
3.1.2.1.1	Variación de pH del medio en las curvas de polarización.	74
3.1.2.2	Campo bajo.	76

3.1.3	Curvas de polarización cíclica.	78
3.1.3.1	Sección experimental.	78
3.1.3.2	Resultados.	79
3.1.3.2.1	Al/Al ₂ O ₃ y Al/Al ₂ O ₃ /S1.	79
3.1.3.2.2	Bicapas Al/Al ₂ O ₃ /S1/Ppy y Al/Al ₂ O ₃ /Ppy/S1.	79
3.2	Curvas de variación de potencial a circuito abierto vs. Tiempo.	81
3.2.1	Sección experimental.	81
3.2.2	Resultados.	82
3.3	Disco Rotatorio.	85
3.3.1	sección experimental.	86
3.4.2	Resultados.	86
3.4	Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.	88
3.4.1	Sección Experimental.	89
3.4.2	Resultados.	90
3.4.2.1	Al/Al ₂ O ₃ /Silanos.	91
3.4.2.2	Al/Al ₂ O ₃ /Ppy _{HNO3}	94
3.4.2.3	Al/Al ₂ O ₃ /Ppy ox.	96
3.4.2.4	Al/Al ₂ O ₃ /Ppy _{HNO3} /silano.	99
3.4.2.5	Al/Al ₂ O ₃ /Ppy ox/silano.	101
3.4.2.6	Al/Al ₂ O ₃ /Silano/Ppy _{HNO3}	103
3.4.2.7	Al/Al ₂ O ₃ /Silano/Ppy _{ox}	106
3.5	Test de corrosión en cámara de niebla salina.	109
3.5.1	sección experimental.	109
3.5.2	Resultados.	110
3.6	Exposición de especímenes 7 días en NaCl al 3%.	114
3.6.1	sección experimental.	114
3.6.2	Resultados.	115
3.7	Conclusiones.	119
3.8	Bibliografía.	119

Capítulo IV

Obtención y caracterización de recubrimientos de polipirrol y silanos sobre Acero al carbón

4.0	Introducción.	121
4.1	Adsorción de organosilanos sobre Acero al carbón (Acero/BTSE)	122
	4.1.1 Sección Experimental.	122
	4.1.2 Resultados.	122
4.2	Preparación de la capa de polipirrol (Acero/Ppy).	124
	4.2.1. Sección Experimental	124
	4.2.1.1 Polipirrol en medio de ácido nítrico (Acero/Ppy _{HNO3})	124
	4.2.1.2 Polipirrol en medio de ácido oxálico (Acero/Ppy _{ox}).	124
	4.2.2 Resultados y discusión.	124
	4.2.2.1 Polipirrol en medio de ácido nítrico (Acero/Ppy _{HNO3})	124
	4.2.2.2 Polipirrol en medio de ácido oxálico (Acero/Ppy _{ox}).	126
4.3	Preparación de bicapas	127
	4.3.1 Sección experimental	127
	4.3.1.1 Acero/silano/Ppy _{HNO3}	127
	4.3.1.2 Acero/silano/Ppy _{ox}	128
	4.3.1.3 Acero/Ppy/Silano	128
	4.3.2 Resultados	128
	4.3.2.1. Acero/BTSE/Ppy _{HNO3}	128
	4.3.2.2 Acero/BTSE/Ppy _{ox}	130
	4.3.3 Acero/Ppy/silano.	132
	4.3.4. Resultados	133
	4.3.4.1 Acero /Ppy _{HNO3} /BTSE.	133
	4.3.4.2 Acero /Ppy _{ox} /BTSE.	133
4.4	Conclusiones.	135
4.5	Bibliografía.	136

Capítulo V

Estudio de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos de polipirrol y silanos sobre acero al carbón

5.0	Introducción.	137
5.1	Curvas Potenciodinámicas	137
	5.1.1 Sección Experimental.	137
	5.1.1.1 Campo Alto.	138
	5.1.2 Resultados.	138
	5.1.2.1 Campo Alto.	138
	5.1.2.1.1 Variación de pH del medio.	141
	5.1.3 Curvas de polarización cíclica.	143
	5.1.3.1 Sección experimental	143
	5.1.3.2 Resultados y discusión.	143
5.2	Curvas de variación de potencial a circuito abierto vs. Tiempo.	145
	5.2.1 Sección experimental.	145
	5.2.2. Resultados	146
5.3	Disco Rotatorio.	148
	5.3.1 sección experimental.	149
	5.3.2 Resultados.	149
5.4	Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.	151
	5.4.1 Sección Experimental.	151
	5.4.2. Resultados y discusión.	151
	5.4.2.1 Acero.	151
	5.4.2.2 Acero/Ppy _{HNO3}	153
	5.4.2.3 Acero/Ppy _{HNO3} /BTSE.	154
	5.4.2.4 Acero/Ppy _{ox}	156
	5.4.2.5 Acero/Ppy _{ox} /BTSE	157
	5.4.2.6 Acero/BTSE/Ppy _{HNO3}	159
	5.4.2.7 Acero / BTSE / Ppy _{ox}	160

5.5	Test de corrosión en cámara de niebla salina.	163
5.5.1	sección experimental.	163
5.5.2	Resultados	163
5.5.2.1	Estudios de SEM.	163
5.5.2.2	Estudios de polarización lineal	168
5.6	Exposición de especímenes 7 días en NaCl al 3%.	169
5.6.1	sección experimental.	169
5.6.2	Resultados	157
5.6.2.1	Estudios de SEM.	170
5.6.2.2	Estudios de polarización lineal.	173
5.7	Determinación de hierro oxidado por UV – visible	174
5.7.1	sección experimental.	175
5.7.2	Resultados	176
3.12	Conclusiones.	177
3.13	Bibliografía.	178

Conclusiones

Conclusiones Generales	179
-----------------------------	-----

Apéndice

A	Técnicas Experimentales	181
---	------------------------------	-----

INTRODUCCIÓN GENERAL

La industria automotriz utiliza desde hace tiempo tratamientos anticorrosivos de superficies, tales como fosfatación o cromatación, para la protección de aceros y aluminios, dos de los metales más utilizados en la industria. Este tipo de recubrimientos anticorrosivos están sujetos a una serie de restricciones debido a la toxicidad inherente de los productos utilizados y generados. Consecuentemente, la búsqueda de nuevos tratamientos con el fin de evitar su corrosión es una de las metas con las que se enfrenta actualmente la investigación.

Uno de los métodos para controlar la corrosión es el uso de recubrimientos orgánicos. Estos son cada vez más utilizados debido a su funcionalidad, ya que mantienen, tanto la estructura original, como dimensiones de la pieza a proteger. Los recubrimientos actúan como barrera física entre el sustrato y el medio corrosivo, además de servir como depósito de agentes inhibidores. Los recubrimientos, en general, puedan servir también como ánodos sacrificables que puedan ser corroídos en lugar del metal subyacente.

Muchos de los recubrimientos tienen problemas de adherencia, de porosidad, etc. Ambos problemas conllevan a que el fenómeno de la corrosión aumente. Desde hace algunos años se estudia el uso de polímeros conductores, como el polipirrol, para recubrir metales, tales como aluminio y acero. Su versatilidad se debe a su gran estabilidad química, solubilidad, procesabilidad, facilidad de dopaje y de polimerización.

Un problema que se presenta en el uso de este tipo de recubrimientos poliméricos es que la interacción metal – polímero se debilita, ya que es expuesto a medios acuosos y su adhesión se ve comprometida y casi siempre, se pierde.

Otra alternativa es el uso de capas autoensambladas, (SAM por sus siglas en inglés), las cuales servirían como atenuadores del proceso de degradación del metal, aunque como única capa tiene el problema de la hidrólisis del organosilano, perdiendo todas sus

propiedades como recubrimiento. Sin embargo, se ha pensando en la posibilidad de combinar estas dos capas, para que de esta manera las capas de organosilanos puedan servir como anclaje del polímero conductor. Estas capas serán utilizadas para mejorar la adherencia del sustrato para una posterior capa de un polímero conductor y tratar de impedir la llegada de especies corrosivas a la superficie del metal.

Otra posibilidad es que la capa autoensamblada se adsorba sobre el polímero conductor, y así recubrir los poros de la capa polimérica, evitando el paso de iones agresivos, que puedan degradar al metal.

Por lo que el objetivo general de este trabajo es el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos a base de capas autoensambladas y polímeros conductores sobre aluminio y acero al carbón.

Para alcanzar este objetivo, el trabajo ha fijado los siguientes objetivos específicos

1.- Desarrollo de depósitos de polipirrol sobre acero al carbón y aleación de aluminio, procurando solucionar los problemas relativos a anclaje del polímero sobre el sustrato metálico y especificar el tratamiento adecuado para cada uno de ellos.

- a) Realizar pruebas de corrosión de los sustratos metálicos.
- b) Optimizar el procedimiento de deposición electroquímica del polímero.
- c) Caracterizar el recubrimiento.
- d) Realizar ensayos de corrosión de estos materiales recubiertos con los distintos polímeros electrodepositados

2.- Estudio del depósito de capas auto ensambladas.

- a) Caracterizar las superficies metálicas recubiertas con moléculas autoensambladas para evaluar la resistencia a la corrosión.

b) Comparar las características de superficies metálicas cromadas con aquellas recubiertas con una capa de SAM, en cuanto al comportamiento electroquímico, valorando las posibilidades reales de sustitución del método clásico por el nuevo proceso.

c) Investigar las propiedades frente a la corrosión de muestras metálicas con y sin recubrimiento SAM, para los dos procesos de tratamiento superficial, cromatizado o recubiertos con SAM

3.- Formación de depósitos de polipirrol aplicados sobre capas autoensambladas y el estudio de su comportamiento frente a la corrosión, (Metal/SAM/Ppy).

a) Seleccionar los materiales para el proceso de auto ensamblado, con el fin de que se produzca un mejor anclaje entre la capa autoensamblada y el polipirrol.

b) Estudiar el comportamiento frente a la corrosión.

c) Caracterizar estas nuevas bicapas y comparación con los estudios ya realizados.

4.- Preparación de recubrimientos a base de SAM aplicados sobre el depósito del polipirrol y el estudio de su comportamiento frente a la corrosión, (Metal /Ppy/SAM).

a) Seleccionar las condiciones óptimas de electrodeposición del polipirrol, así como de adsorción de la SAM sobre éste.

b) Estudiar el comportamiento frente a la corrosión.

c) Caracterizar estas nuevas bicapas y compararlas con los estudios ya realizados.

De esta manera el trabajo está dividido en las siguientes secciones:

En el **Capítulo 1** se presenta una introducción y antecedentes sobre los recubrimientos con polipirrol y con organosilanos de manera individual sobre aluminio y acero al carbón, así como los pocos ejemplos existentes sobre la combinación de ambos materiales.

En el **Capítulo 2** se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los diferentes recubrimientos obtenidos sobre aluminio 2024.

En el **Capítulo 3** se analizan los resultados de los estudios anticorrosivos, como curvas de polarización y curvas de variación de potencial a circuito abierto en función del tiempo, impedancia electroquímica, corrosión acelerada en cámara salina y microscopio electroquímico.

Los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los recubrimientos sobre acero al carbono se presentan en el **Capítulo 4**.

En el **Capítulo 5** se realizan los estudios anticorrosivos de los diferentes recubrimientos obtenidos igualmente sobre acero al carbono, con el fin de conocer el comportamiento en medios agresivos de estos materiales y hacer un análisis comparativo de los mismos sobre los sustratos estudiados

CHAPTER I

PRECEDENTS

Worldwide efforts are dedicated to avoid the damages caused by the corrosion, which generate a high impact in the atmosphere, affect goals of production, costs of operation, cause penalties and generate higher maintenance costs. The 12% of the worldwide production of steel are completely lose every year because of the corrosion [1]. The higher the level of development of a country, the greater the number and sophistication of its facilities and technological processes, and often, the greater the losses caused by corrosion. The trends in the engineering area is towards the development of processes in critics conditions, such as application of mechanical stress, pressures and increasingly high temperatures and the use of aggressive media, conditions that requires the application of more efficient methods of corrosion control.

Basically all the methods that exist to control the corrosion of the metallic materials, are attempts to interfere with the corrosion mechanism, of such way, that it is possible to caused that this one is not carried out. For example, diminishing the electron flow between the metallic components of the cell of corrosion, by the increase of the electrical resistance of the metal, with the consequent diminution of the corrosion current and, therefore, of the corrosion speed.

The corrosion generally is predictable and the design of the equipment or the type of material can be taken into account. An obvious recommendation is to reduce the polluting or corrosive agents in the medium, as for example, the presence of chlorides.

Among the measures used industrially to fight the corrosion are the following:

1. Use of materials free of defects
2. Presence of elements of addition in alloys, for example the stainless steels.
3. Special heat treatments to homogenize solid solutions, and to alleviate tension.

4. Inhibitors that are added to corrosive solutions to diminish their effects, for example the antifreezes used in radiators of the automobiles.
5. Superficial covering: metallic paintings, oxides, coverings
6. Sacrificial protection and cathodic [2.3], among others

In general the metals most widely used in industry, such as steel, aluminium, copper and zinc, among others, are pretreated to prevent or reduce their corrosion by phosphating or phosphating-chromating treatments. The efficiency of these treatments is well known, and is associated with the formation of a layer that serves as an interface between the metal and protective paint schemes. These pretreatments are also used to colour the metal, and their use is well extended thanks to their excellent cost/efficiency ratio. However, there is great interest in finding new alternatives because the use of chromates and similar compounds contains hexavalent chromium. These compounds are being discontinued due to their high toxicity, which is a hazard both to workers and the environment. The challenge is therefore to find new friendly environmentally coatings that are highly efficient at controlling corrosion. In this work, compounds containing organic films are being studied for application on different types of metals and alloys.

1.2. - Protective coatings.

The coverings for the protection against the corrosion can be divided in two great groups: the metal and the nonmetal group. The nonmetallic coverings can be organic or inorganic.

The nonmetallic inorganic coverings include porcelains, coverings of silicate and cementation, vitreous coverings and other ceramic resistant to the corrosion. The silicate paintings are inorganic coverings of mineral structure highly resistant to the light and to the degradation by inclemency, presenting as well a high permeability to the aqueous vapor, since they don't formed a film and the covering is highly porous [4].

Many formulations of organic coverings exist, as well as an ample variety of processes of application for a given product or a condition on watch. The use of paintings, lacquers, varnishes and many polymeric organic materials have given very good results as protection against the corrosion [1,2,4].

Such coatings are increasingly used due to their functionality, since they maintain, the original structure, as dimensions of the piece to protect. These act like physical barrier between the substrate and corrosive medium, besides acting like deposit of inhibiting agents, and can serve like barrier for cathodic protection. The coverings are applied generally by thin layers that separate the corrosive atmosphere of the metal. These also can act as sacrifice anodes, that is, these can be corroded instead of the underlying metal.

Some of these coatings have problems with adhesion and porosity, which leads in these cases because the phenomenon of corrosion could increase [1,4].

For some years the use of conductive polymers to cover metals, such as the aluminum and the steel, have been studied.

1.3. Conductive polymers

One of the criteria to select this type of material as protective coating for the corrosion is the facility that presents to be generated on the metallic surfaces (i.e. Pt and Au) to protect, besides displaying low potentials of oxidation and having high values of electrical conductivity.

The polymeric materials usually are known by their high electrical resistance, due to the saturated covalent bonds throughout their chains. These own a distribution of double bonds $C = C$ alternating itself with simple bonds carbon-carbon throughout the chain [1]. The classic polymers (polythene, polypropylene, polystyrene, etc.) are excellent dielectrics. In fact, its application as insulating has been of great importance for the electrical technology. Nevertheless, it is possible to design organic molecules that has appreciable electrical conductivity [5]. These materials can increase their

electrical conductivity in 15 orders of magnitude when they are put under a process of chemical or electrochemical doping, that is to say, it is possible to add chemical reagents that have the function to compensate the generated load, which does that the system becomes stable and conductive, being able to move the electrons through the polymeric chain. In this way, following the doping degree, the polymers can display variable values of electrical conductivity. The conductivity of a neutral polymer is low (10^{-7} - 10^{-5} S.cm⁻¹). When it oxidizes the conductivity of the material increases progressively until reaching values between 10 - 10^4 S.cm⁻¹ [1].

When the literature talks of conductive polymers, in fact is oxidized polymers. The oxidation involves the radical-cation or dication generation throughout the polymeric chain [1]. As mentioned earlier, another of the properties present by these materials which make them good candidates to protect a metal are its low oxidation-reduction potential and easy production.

Different mechanisms have been proposed to explained the conductive polymer behavior against corrosion. One or more than one, is likely to occur simultaneously.

The first mechanism is a galvanic process, by which the polymer has a lower oxidation potential, which causes the material is protected. The polymer is oxidize and form a dense and highly adherent coating, with low porosity that protects the metal. Because oxidized polymers are generally insoluble, the protective coating is much more durable.

Another proposed mechanism is that the polymer reacts with the metal surface and contributes to the formation of a passive layer. The polymers have the ability to self-maintain the passive film formed, ie if there is a breakdown of the passive layer below the polymer, this is capable of reduced itself (redox properties), oxidizing the metal and maintaining its passive layer. The polymer acts in two ways, as a barrier layer and as self heal.

These can be obtained by different syntheses methods, the most habitual are:

1. **By chemical oxidation of the monomer.** In a monomeric dissolution an oxidant agent is added whose potential corresponds to the potential of oxidation of monomer: salts of Fe^{3+} in dissolutions of pyrrole. A black precipitate of polipirrol forms.
2. **By electrochemistry oxidation:** The process is heterogeneous and electrochemistry takes place on the anode of a cell that contains a dissolvent and a salt. This allows current flow and promotes the oxidation of polymer.

Within conductive polymers, polypyrrole is one of the most outstanding materials. Its most important properties are its high chemical stability in doped state, solubility, processability, ease of doping and polymerization. Another very attractive factor is that this polymer can be mixed with other polymers to produce materials called compound or composites, with interesting electrical, mechanical and chemical properties. These materials have been used like protective agents of the corrosion, on steel [6] and on aluminum [7].

If the polymerization process takes place on an inert electrode (Pt, Au), the chemical nature of the electrode changes after seconds of polymerization, of being a metallic electrode happens to be an electrode modified with a polymeric layer. The processes (1) to (4) of figure 1.1, will happen to different potentials on the new electrode. The stages of the polymerization of pyrrole on an electrode are the following:

Initiation: When the polymerization process takes place to an electrical potential within the potential window in which the electrolyte is stable, it happens a process of direct initiation by the generation of cationic radicals as a result of the oxidation of the monomer (reaction 1 and 2 figure 1.1).

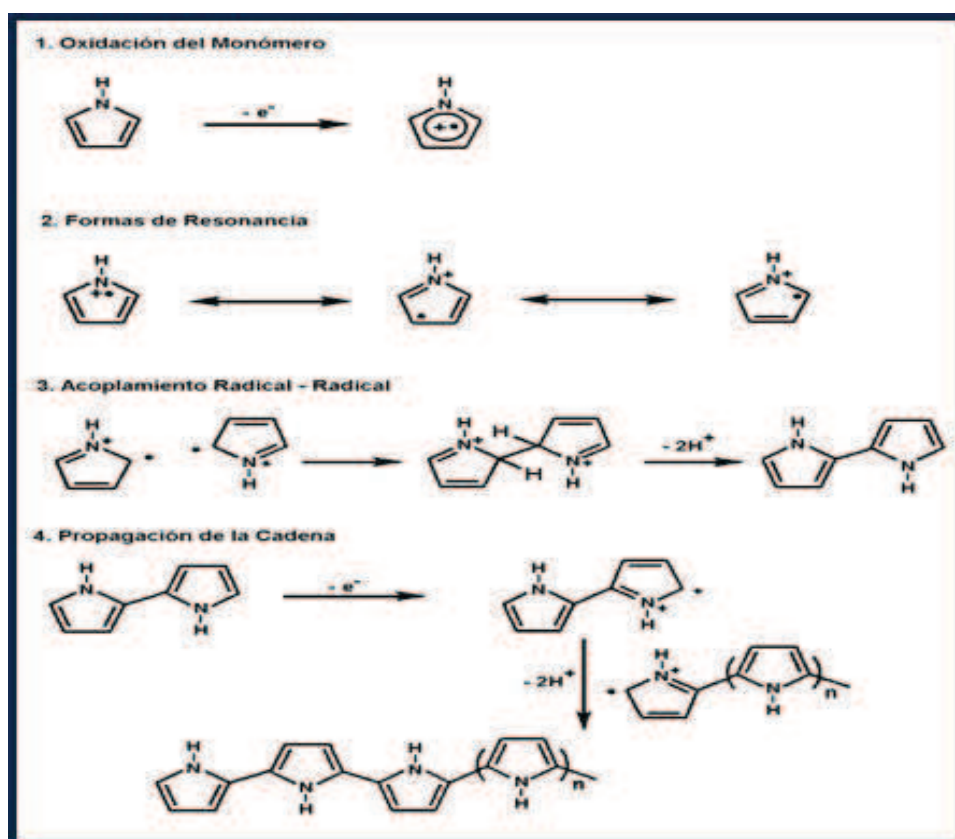


Figure 1.1.- Polymerization process of Pyrrole

Polymerization and nucleation: A polycondensation of radicals can be accepted to explain the polymerization process. A polymer film is formed by growth from the initial cores (reaction 3 and 4 figure 1.1). The propagation would take place by means of a recombination radical-radical, taking place a loss of protons of the interval. Later the oxidation can be produced electrochemistry of the dimer, recombining itself with other oligomeric or monomeric radicals, and taking place the propagation of the chain.

Oxidation of polymer: During the formation of the polymer a process of oxidation of this also takes place. The potential of oxidation of the polymer is lower than the polymerization potential. The oxidation of polymer can be describe by a reaction in solid state with interchange of ions from the dissolution and electrons from the metal. It appears a new interphase metal-polymer, besides the one of polymer in growth-dissolution and new processes will take place:

Stage 5 Oxidation of polymer

Stage 6 Degradation of polymer.

That they happen simultaneously with the global process of polymerization. [8]

A well-known fact is that the reduced polymer is a semiconductor whereas the oxidized one is a conductor [9,10].

1.4 Polymerization on oxidable electrodes

The oxidation of pyrrole has been widely studied on different substrates of platinum [11], gold [12], steel [13], aluminum [14]. When the substrate is an inert metal as the platinum and the gold the electrodeposition is simple, as it was explained previously, because the metal does not oxidize during the process of growth of polymer. The case is different when the metal oxidizes to the potentials in which the polymer forms, as it can be the case of aluminum or carbon steel.

The electropolymerization on an oxidable metal (figure 1.2) is a fast process, although difficult: a few seconds after the beginning of the current flow, the electrode is covered with a black film. This is obtained through an electrochemical system formed by a monomer, a dissolvent and an electrolyte which leads to the following processes:

1. Formation of an oxide layer on the metal (figure 1.2 a)
2. Oxidation of the monomer on the metal, or metal- oxide layer (1.2 figure b and c).

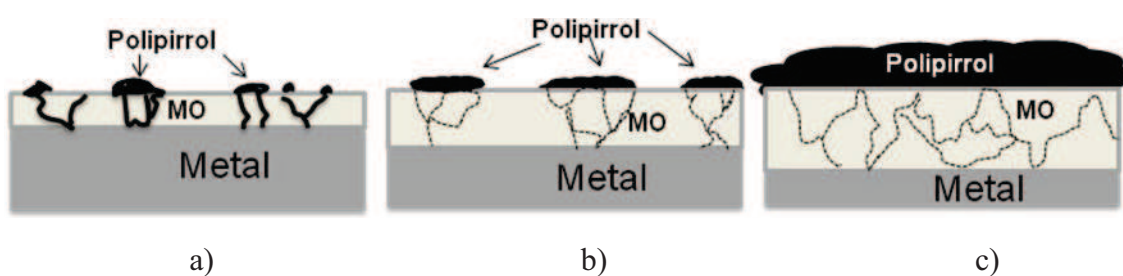


Figure 1.2. - Stages of electrodeposition of polypyrrole on an oxidable electrode. [15]

During the electropolymerization process, an oxidation of the metal occurs simultaneously, this fact committed the adhesion of polypyrrole on the electrode.

Polypyrrole can be deposited directly in a great variety of electrodes. Like in any synthesis electrochemistry of covering, in process exists great number of variables (composition of the dissolution, pHs, potential or current of deposition etc.) that control the growth, and consequently, the morphologic and structural characteristics of the deposited film. The adapted adjustment of these variables allows to obtain coverings with an ample rank of physical and chemical characteristics.

1.4.1 Influence of the pH

The pH of the solution is an important parameter, which strongly influences the Ppy electropolymerization. Alkaline electrolytes have generally been found to interfere with electropolymerization. The suppression of electropolymerization was attributed to a pH effect and it was found that the conductivity of Ppy films decreases with increasing pH [16]. It has also been reported that the inhibition of polymerization in basic solutions is due to a deprotonation of the cation radicals to form neutral radicals [17]. Furthermore, irreversible overoxidation of Ppy was found to occur much more easily in an alkaline solution [18]. Although this is a generality, in the bibliography are some papers where, for example, the polypyrrole has been deposited on aluminum at pH=12, this has been explained by the reduction of the innermost layer of aluminum oxide during the polymerization process, which allows the oxide layer being more conductive, thereby the speed of the process increased. Measurements made at pH 13 show current values twenty times larger than at pH 12. For a better quality of Ppy layers in alkaline solutions, the electropolymerization is done potentiostatically [19].

The electropolymerization of pyrrole on different electrodes is facilitated in an acid medium. It is possible to obtain very adherent deposits of Ppy in nitric acid solutions [20]. This process at low potentials of polarization occurs under the control of electron transfer. At potentials more positive than 0,7 V, the formation of Ppy is under diffusion control. Although to very positive potentials (1,05 V) it undergoes degradation. The

growth of Ppy in HCl is not recommended, since the presence of chloride ions favors the formation of pits in the substrate [19].

1.4.2 Influence of medium

The electrolyte used is another important factor in the electroplating of pyrrole, existing diverse studies in different medium. Zaid et col. [21] deposited polypyrrole in different organic and aqueous medium, in presence of several ammonium salts, being the adhesion of the polymer film not very high. Other authors like Su and Iroh [22] electroplated pyrrole on steel in aqueous solution of oxalate in the presence of amines such as triethylamine and alamines. Their presence, help the passivation of iron and the electropolymerization of pyrrole. Martins et al. [23] studied the electropolymerization of pyrrole on steel in aqueous solution in the presence of $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5^{2-}$ (malic acid) as electrolyte. Electroplated coatings on steel in malic acid had the same structure and composition as the ones electroplated on noble metals. Bazzaoui et col. [24] approached the electropolymerization of pyrrole in $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (sodium tartrate) reaching the same structure and composition that the ones synthesized on noble metals. The adhesion of the deposited polymer films is of the 100% , regardless of the current density applied. Another study of Petitjean et col. [25] studies the electrosynthesis process, in a single step, to produce polypyrrole in an aqueous medium with salicylic salt. The process occurs in one step and it does not need pretreatment. The deposition is fast, which corresponds to the industrial requirements.

1.4.3 Electroplating of pyrrole on aluminum

The stages by which pyrrole oxidizes on a rough surface of a metal such as the aluminum is shown in figure 1.3.

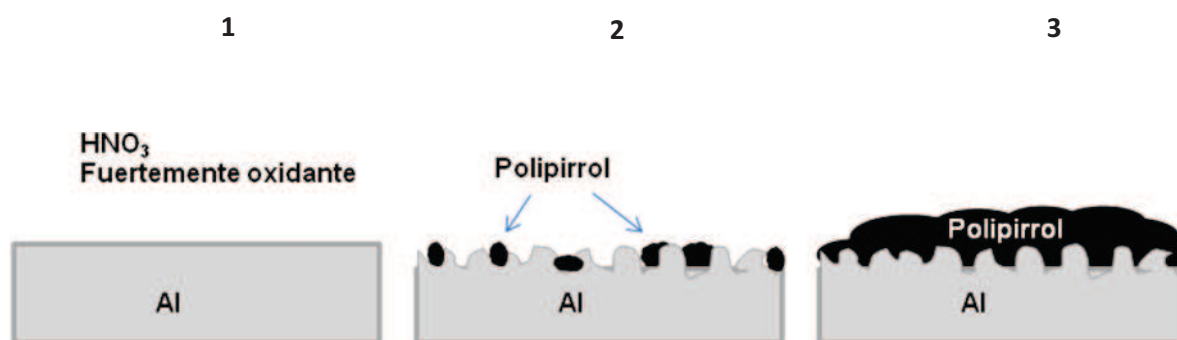


Figure 1.3. - Scheme of electropolymerization of pyrrole.

When the electropolymerization starts (stage 1), activation occurs in the pit zone, and on these pits begins the polymerization process (stage 2), appearing small cores that collapse and grow forming an adherent layer on the substrate (stage 3). The presence of anion NO_3^- limits the anodic dissolution of the aluminum causing that polypyrrole deposits homogenously [20].

Two important limitations must be indicated: first it is that the growth of a thick layer over $5\ \mu\text{m}$ generates the delaminación of this one, of the substrate and second it is that the use of high potentials of oxidation provokes the degradation and oxidation of the polymeric film, losing the inherent properties redox to it. The bibliography [19] makes reference to good deposits using cyclic voltammetry, as electrodeposition technique. The obtained deposits present a good adhesion and homogeneity.

The oxalic acid has been widely used to obtain aluminum oxide nanostructure [26]. The literature refers that the electrodeposited media containing oxalate ions are often used for iron and steel base materials in order to obtain a passive layer prior to electrodeposition of Ppy [27]. Moreover, Ppy electrodeposition using oxalic acid as electrolyte was successfully carried out on pure aluminum [14]. Arenas et al [28], deposited on anodized 2024 unclad aluminum alloy in oxalic acid showing that the presence of the anodic film is the key factor to ensure better adhesion to the polymer coating.

1.4.4. Electroplating on Carbon steel

In order to deposit polypyrrole on steel the selection of the anion of the electrolyte is important, since this help to the passivation of the metal. Studies have been realized on steel, as much with the ion nitrate, like with oxalate ion [27]. For the use of the nitrate ion, was used KNO_3 , as supporting electrolyte, resulting in excellent coverings of polypyrrole, since these were, adherent and homogenous [29].

Good layers have been obtained using also electrolytes with oxalic acid. It is reported that the adhesion force is bigger than 11.5 N mm^{-2} by each mm of covering. These layers show smaller roughness than the deposits made with other salts, even the thickest coverings [30, 27].

The mentioned studies indicate that polypyrrole can be used as protective coating for a great amount of metals. A precise study of the conditions of deposition is required to obtain an appropriate deposit for the purpose that is needed.

The greatest problems of these films are their porosity and in many case their poor adhesion to the substrate. This is because the water is accumulated in the interphase replacing the bonds that exist between the metal and conductive polymer. The deposit of this polymeric layer on easily oxidable electrodes (aluminum and steel), as mentioned, is not simple, because often the deposit potential matches with the transpassivation potential of the metal, which causes that the material is dissolved during the process of electropolymerization [1,8].

An alternative to solve this problem is to use self-assembled layers of the type of organosilanes, to serve as attenuators of the degradation process as an anchorage between the metal and another organic covering, for example, polypyrrole. The adhesive properties of organosilanes have long been known, and they are now commonly used as adhesion promoters for coatings, mastics and joints [31]. However, their potential as corrosion inhibitors, acting as a primer for organic coatings, has only recently been studied [32].

1.5. Organosilanes

There is a great range of compounds of this type. “Mono-silanes” have the general structure: $X_3Si(CH_2)_nY$, where Y is an organofunctional group such as a vinyl ($-CH=CH_2$), anime ($-NH_2$) or mercaptan ($-SH$) and X is the hydrolysable alkoxy group, e.g. a methoxy (OCH_3) or ethoxy (OC_2H_5). “Bis-silanes” or dipodal silanes have $X_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiX_3$ type structures or can also be without functional groups, with a $X_3Si(CH_2)_nSiX_3$ type structure. Although the number of these compounds is high, many of them are not water soluble, considerably limiting their use in industry.

The process of formation of an adsorbed organosilane layer on a substrate follows a scheme such as that shown in figure 1.4 [33]:

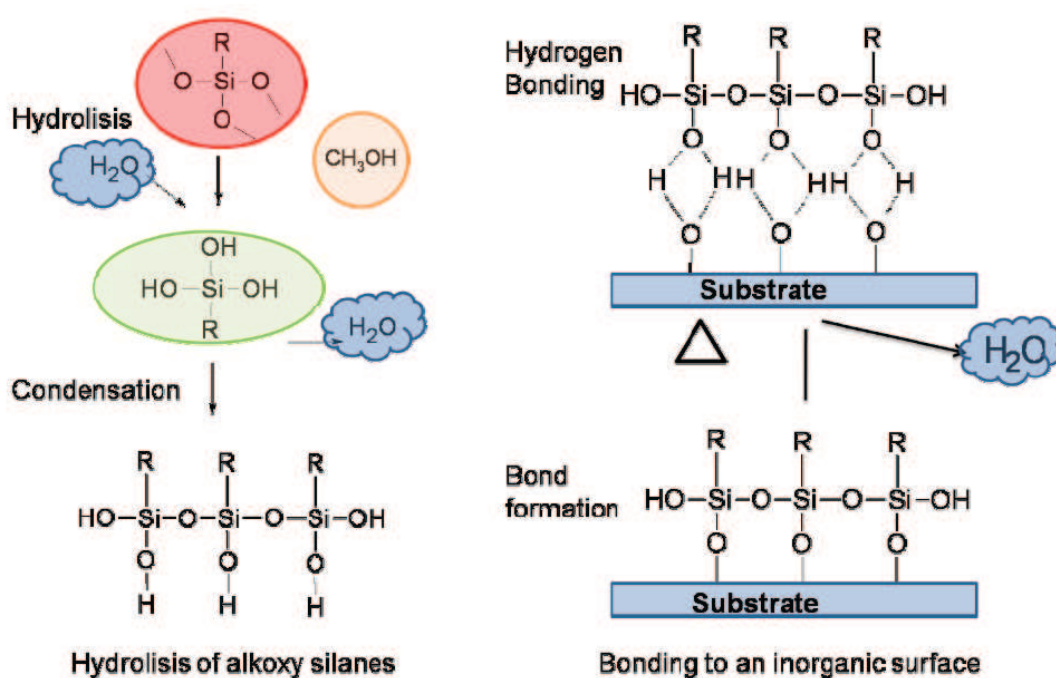
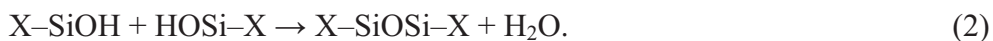


Figure 1.4.- Scheme of hydrolysis, condensation and adsorption of organosilanes on a metallic substrate [33].

In all cases, as the scheme shows, prior to the adsorption of any organosilane on a metal surface it must hydrolyse to form sufficient Si-OH groups, which are those that interact with the substrate surface. The hydrolysis reaction may be generally expressed as shown in equation (1):



The hydrolysed molecules can react to form dimers, trimers and long species through a condensation process; the second step in the general scheme shown in figure 1, which is described according to equation (2):



Before describing how these compounds are adsorbed on a metal surface, let us analyse the factors that influence on the kinetics and the balance of the hydrolysis and condensation processes, which in general are: Silane nature, silane concentration, Water content, solution pH, temperature, hydrolysis time.

The nature of the silane is fundamental in the hydrolysis process. In general, silanes with multifunctional groups, such as BTSE (bis 1,2 triethoxisilil-ethane), have a highly limited solubility which means that hydrolysis and condensation processes are not practically significant. In this sense, a large amount of organic solvent is needed for the preparation of these dissolutions, making their industrial use unviable. For instance, Pu et al. [34] studied the kinetics of the BTSE hydrolysis and condensation reaction in a solution containing water/ethanol/silane, finding that the BTSE solution shows its greatest stability around pH=4.5, with a high hydrolysis rate and a low condensation rate. Ishida [35] proposed that one of the main roles of alcohol in aqueous silane solutions is to prevent or delay the formation of highly oligomerised siloxane aggregates. Gledhill et al. [36] studied γ -GPS and found the deposits to be greatly dependent on the solvent nature. In this case, the aqueous solution proved to be better than an ethanol/water mixture. Although the factors responsible for this fact are not discussed, it is noted that the chemistry of the silane solution is responsible for differences in the layers formed.

Plueddemann [37] studied the dependence of hydrolysis and condensation reactions and found that the hydrolysis process rate was high at both high and low pH but was slow close to neutral pH. High process rates were also found for the condensation reaction at pH values above and below 4, while the condensation rate at pH 4 was minimal. Thus it was deduced that although acids and alkalis are catalysts for these processes, their dependence is different. The condensation reaction is favoured at basic pH while hydrolysis is favoured at acid pH. In this case a pH of around 4 thus favours hydrolysis and inhibits the condensation process.

1.5.1. Adsorption of Organosilanes on Metals

In the adsorption of these compounds on a metal surface, the anchoring functional group plays a fundamental role in the structure of the resulting layer. Its importance is evident considering that the factor which confers the system mechanical stability is precisely the covalent nature of the bond that the anchoring functional group forms with the substrate.

The concept of using silanes as coupling agents is based on the chemical bonding theory proposed by Plueddemann [38], which establishes that the silanol groups of a hydrolysed silane form oxane bonds with the hydroxyl groups of the metal surface via condensation between the silanol and the hydroxyl groups. Thus, the key to obtaining a highly adherent film will therefore be to promote the formation of metal-oxygen-silicon bonds between the metallic substrate and the silane.

Existing studies on the interaction between organosilanes and metallic substrates focus mainly on knowing the lifetime of the resulting films. Unfortunately, most of the experiments used for this purpose do not give an idea of the adsorption mechanism that takes place, a knowledge which is fundamental in order to improve the behaviour of these layers. Quinton et al. [39] studied the adsorption mechanism of PTMS (propyltrimethoxysilane) on aluminium and iron oxide using X-ray photoelectron spectroscopy XPS. The two mechanisms proposed by these authors can be seen in figure 1.5.

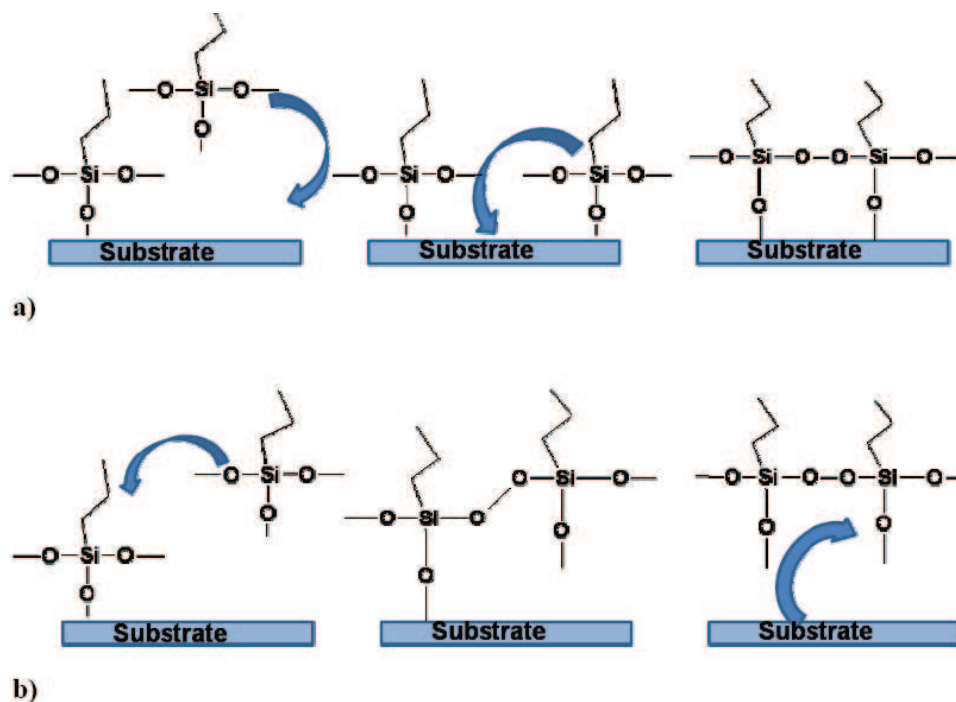


Figure 1.5.- a) Mechanism for formation of a strongly bound polysiloxane fragment. b) Mechanism for the formation of a weakly bound polysiloxane fragment [39].

1.5.2. Substrate Treatment

Given that the bond with the hydrolysed silane is produced between the Si-OH groups and the M-OH groups of the metal, the surface treatment is thus of great importance in order to assure the good adhesion and durability of these layers.

Franquet et al. [40] carried out a study on three different aluminium substrates: the first was electropolished and stored in a desiccator; the second was stored in the air; and the third was ultrasonically degreased and cleaned with alkali. Their conclusions regarding film thickness and uniformity showed that the samples stored in a desiccator were not coated with an organosilane layer, those stored in the air were only partially coated and presented uncoated areas, while those cleaned with alkali were completely coated with a BTSE film. These results indicate that the amount of adsorbed silane increases with the amount of OH⁻ groups on the pretreated aluminium surface.

Child and van Ooij [41] reported that the cleaning of substrates with acid or neutral solutions was less desirable than cleaning in an alkali environment. Again, the reason was the lower hydroxyl group content on the surface.

In a study comparing the immersion method and the electrodeposition method, Woo et al. [42] reached the conclusion that in both cases, after different treatments of the substrate such as PPA (phosphoric acid anodising) [43] and CAA (chromic acid anodising) [44], the initial strength of the bond between the silane and the metal depended more on the degree of microroughness of the oxide layer formed in the treatment of the substrate than on the chemical bond and/or physical interactions produced by the silane coupling agents.

1.5.3. Coating Thickness

Although it would be desirable for these coatings to be as thin as possible, i.e. even a monolayer, and with great adhesion and durability, the formation of a monolayer is rarely observed when the adsorption process is carried out by immersion. In a simplistic representation the process may be understood as a well aligned silane layer like a monolayer forming covalent bonds between the polymer and the metal. The coating is however far from this idealistic concept and is more like a set of several monolayers. Since the silanes adsorbed in multilayers can be physically adsorbed, these bonds may degrade when the thickness increases.

Cabral et al. [32] studied the influence on coating thickness and homogeneity using different types of silanes: BTSE, BTESPT and γ -MPS, on AA2024-T3 substrates. Their results indicate that the studied parameters are dependent on the type of silane used, concluding that bis-silanes give rise to coarser and more homogeneous deposits than mono-silane. The presence of sulphur in the silane molecule helps the formation of the silane film through Cu-rich precipitates.

1.5.4. Curing Process

The curing process or treatment of the organosilane layer is carried out to promote better crosslinking. In the case of thin silane films, crosslinking is a result of

the condensation reaction between silanol groups (Si-OH) to form Si-O-Si bonds. This reaction is accelerated by the temperature and allows the formation of a dense polymer. Franquet et al. [45] studied the influence of curing time on adsorbed layer properties, reaching the conclusion that untreated layers present very high porosity which decreases drastically after treatment at 200°C. They also noticed a decrease in thickness after treatment compared to the untreated films.

The thermal treatment (curing) of silanes generally increases their barrier properties, allowing better corrosion protection of metallic substrates. This treatment is essential when the silane film is to act as a protective layer. Most of the studies found in the literature refer to the Si-O-Al bond. This is because the adsorption of silanes on aluminium is much easier than on other metals. This fact may be attributed to different factors, such as:

- a) The treatment pH window for aluminium is much broader than for other metals [46,47].
- b) The covalent bond between the hydrolysed silane and aluminium is really formed, while with other metals like Zn it is a more ionic bond [48].
- c) Aluminium is trivalent and this can facilitate the Si-O-Si crosslink.
- d) Al_2O_3 has great affinity for silicates. The spacing of hydroxyl groups on aluminium also matches the spacing of comparable groups on silane coupling agent oligomers [38].

1.5.5. Corrosion behavior of organosilane layers

Various techniques are used to study the corrosion behaviour of organosilane layers adsorbed on different substrates, though the most usual are electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and DC polarisation tests. The former may be considered the most common in the field of aqueous corrosion, and the results and discussion of most papers are supported by this technique. Changes in EIS parameters like C_c (pseudocapacitance of coating), C_{ct} (charge transfer capacitive) and R_p (polarization resistance) indicate the degree of coating degradation on metals and the extent of subfilm corrosion. DC techniques such as Tafel extrapolation and polarisation resistance

afford a series of advantages compared to traditional weight loss measurements. The latter require very long times to determine the corrosion rate, and their sensitivity is much lower than that of DC techniques [2]. The parameters that may be extracted from these measurements are the corrosion potential (E_{CORR}), corrosion current (i_{CORR}) and corrosion rate (mdd) of the process.

Montemor et al. [32] have carried out extensive studies in the field of corrosion using different silanes as anticorrosive layers. The importance of using a particular silane for corrosion protection is clearly shown in the work of Hintze et al. [49] on the formation of self-assembled layers or monolayers on DS and ODS. In this study it is seen that aluminium 2024-T3, which presents zinc-rich areas, is not completely coated by this type of organosilane, thus failing to prevent oxygen diffusion to the metal surface. Such behaviour may be expected for any surface that does not have a homogeneous oxide layer and whose surface is not completely coated by the organosilane layer used.

The chain size seems to be another important factor when using silanes as corrosion protection agents. Frignani et al. [50] studied three different silanes: PTMS, OTMS and ODTMS, finding that the longer the chain size, the greater the delay not only in the oxygen reduction cathodic process, but also in the metal oxidation process. This is attributed to the fact that long chain compounds, despite not being uniformly adsorbed, are able to coat the entire metal surface, thus reducing the number of small defects which allow the diffusion of corrosive species from the dissolution to the metal.

Iron has also been used as a substrate for testing the adhesion and protection of organosilanes. VTES layers with a thickness of between 3 and 8 nm have been studied in air exposure [51], and the most relevant conclusions point to an improvement in protective properties after 12 days of exposure. This improvement is attributed to the transformations experienced by both the substrate and the adsorbed layer, with the formation during exposure of a greater amount of passive iron oxides at the interface and transformations of the organosilane to produce polysiloxanes, polymerisation of vinyl groups, etc. The production of these species increases the corrosion protection of VTES layers.

1.6. New Strategies

Comparing the behaviour of these layers with the chromating method, chromates are able to seal small defects in the conversion layer by the dissolution of hexavalent chromium ions, which protect the defects by passivation, forming trivalent chrome oxide in the damaged sites; a capacity which organosilane layers do not in principle possess. When the corrosion process starts, the accumulation of corrosion products and pH changes at the metal/silane interface promotes the deterioration of the silane film. For this reason, research in this field seeks to overcome such problems by trying to increase the thickness of the adsorbed organosilane layers or adding inhibitors that can restore the resulting damage to these compounds. The mechanism by which organosilanes protect the metal is really just like a simple barrier. Silanes are not generally electrochemically active and cannot be reduced or oxidised, unless their functional group possesses electrochemical activity. But most functional groups do not, and so silane films act primarily as barrier coatings. Their properties are derived from reducing the penetration of water or other electrolytes to the metal surface. However, when the metal is immersed for a long time period siloxane groups rehydrolyse and go back to being silanol groups, which are more hydrophilic, and to a large extent lose their barrier capacity. From the above it is clear that by themselves, organosilane layers cannot protect metals indefinitely. In industry general they are generally used as adsorption layers between metals and paints, incorporated in resins, pigments and sol-gel processes, or are used as precursors in different paint formulations [52-54].

Have so far been analyzed separately, both the properties of conductive polymers, as the properties of the SAM, as corrosion inhibitors in different media for steel and aluminum. In view of the problems experienced individually by each layer, the idea arose to use them in combination, on the one hand using a silane layer as an intermediate layer for the polymer, and on the other hand adsorbing a silane layer on a previously generated polypyrrole film. It would be of interest to combine the primer and physical barrier properties of an organosilane layer with the capacity of electrochemically active polymeric layers [55,56]. Trueba y col. [57,58] showed that mixing the properties of a polysiloxane, acting as a barrier for aggressive species penetration towards the metal surface, and polypyrrole units manifesting active anodic

protection, improved the degree of compaction of the coating significantly, and the anticorrosive properties of this composite, compared with those obtained from individual materials.

The general objective of this thesis, is the generation of bilayers substrate/organosilanes/polypyrrole or substrate/ polypyrrole/organosilanes. In order to develop new strategies to control and enhance the protection of easily oxidizable metals against corrosion, including films that can be easily obtained, reproducible and especially adherent and compact, eliminating the toxicity of existing ones, such as the use hexavalent chromium.

1.7 Bibliography

1. Otero H. E., *Corrosión y degradación de materiales*. Ed. Síntesis. 1997
2. Jones D. A, “Principles and prevention of Corrosion”, Macmillan Publishing Company (1992).
3. Uhlig, H. H. and Revie, R. W., “*Corrosion and Corrosion Control*”, 3rd Ed, (1985).
4. Genescá, Ll. J. y Ávila M., J. (1999). *Más allá de la herrumbre*. México: Fondo de Cultura Económica (Col. La Ciencia para Todos).
5. Chandrasekhar P., Kluwer “*Conducting Polymers. Fundamental and Applications*”, , New York, 1999.
6. Santos J.R. Jr., Mattoso L.H.C., Motheo A.J.. *Electrochim. Acta*, 43, (1998) 309
7. Vilca D.H., Morais S.R., Motheo A.J., *J. Appl. Polym. Sci*, 90, (2003) 819
8. Fernández, *Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 4(4)*, 2003
9. Otero T.F. y Angulo E., *Synth. Met.*, 55, 1420 (1993).
10. Otero T.F. y Angulo E., *Solid State Ionics*, 63, 803, 1993
11. Halser, P. and Beck, F., *J. Appl. Electrochem.*, 1989, vol. 9, p. 401. Kupila, E.L., Kankare, *Synth. Met.*, 1995, vol. 74, p. 241.

12. Skotheim T.A. *Handbook of Conducting Polymers*, vols. 1 and 2, Marcel Dekker, New York, 1997 H.S. Nalwa (Ed.), *Organic Conductive Molecules and Polymers*,
13. D.E. Tallman, Y. Pae, G.P. Bierwagen, *Corrosion* 55 (1999) 779.
14. P. Hulser, F. Beck, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 596.[11]
15. Naoi et col. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3413–3421
16. Pei Q., Qian R., *J. Electroanal. Chem.* 322 (1992) 153.
17. Guyard L., Haplot P., Neta P., *J. Phys. Chem. Sect. B* 101 (1997) 5698
18. Li Y., Qian R., *Electrochim. Acta* 45 (2000) 1727.
19. Saidman S.B., Bessone J.B.. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 521, (2002), 87.
20. Saidman S.B., Quinzani O.V., *Electrochim. Acta* 50 (2004) 127
21. Zaid B., Aeiyaeh S., Lacaze P. C.. *Synthetic Metals* 65 (1994) 27
22. Su W., Iroh J. O.. *Electrochimica Acta* 44 (1999) 2173
23. Martins J.I., Bazzaoui M., Reis T.C., Bazzaoui E.A., Martins L.. *Synthetic Metals* 129 (2002) 221
24. Bazzaoui M., Martins L., Bazzaoui E.A., Martins J.I.. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 537 (2002) 47
25. Petitjean J., Aeiyaeh S., Lacroix J.C., Lacaze P.C.. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 478 (1999) 92
26. Jessensky O., Müller F., Gösele U., *Appl. Phys. Lett.* 72 (10) (1998) 1173.
27. Beck F., Michaelis R., Schloten F., Zinger B, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 229.
28. Arenas MA, González Bajos L, de Damborenea JJ, Ocón P, (2008) *Prog Org Coat* 62:79.
29. Su W., Iroh J.O., *Electrochim. Acta* 46 (2000) 1
30. Su W., Iroh J. O., *J. Appl Polymer science* Volume 65 Issue 3, Pages 417 – 424
31. Walker, P. J. *Coat. Technol.* 1980, 52, 49.
32. Cabral, A.M.; Duarte, R.G.; Montemor, M.F.; Ferreira, M.G.S. *Prog. Org. Coat.* 2005, 54, 322.
33. Guide to Silane Solutions from Dow Coming, <http://www.dowcoming.com>
34. Pu, Z.; van Ooij, W. J.; Mark, J.E. *J. Adhes. Sci. Technol.* 1997, 11, 29.
35. Ishida, H. In: Mittal K.L, editor. *Adhesion aspects of polymeric coatings*. New York: Plenum Press; 1983 , 45.

36. Gledhill, R.A.; Shaw, S.J.; Tod, D.A. *Int. J. Adhes. Adhes.* 1990, 10, 192.
37. Plueddemann, E.P. Society of Plastics Industry, 24th Annual Tech. Conf., paper 19- A (1969)
38. Plueddemann, E.P. *Silane Coupling Agents*, 2nd edn. Plenum, New York, NY 1991.
39. Quinton, J.; Thomsen, L.; Dastoor, P. *Surf. Interface Anal.* 1997, 25, 931.
40. Franquet, A. ; Terryn, H. ; Vereecken, J. *Surf. Interface Anal.* 2004, 36, 681.
41. Van Ooij, W.J.; Child, T. F.; *J. Chemtech*, 1998, 28, 26.
42. Woo, H.; Reucroft, P.J.; Jacob, R.J. *J. Adhes. Sci. Technol.* 1993, 7, 681.
43. Kabayashi, G.S.; Donnelly, D.J. BAC 5555, Boeing Aircraft C. Report No. DG-41517, Seattle, WA (1974).
44. Fokker-VFW, Process Specification TH 6.7851, Ámsterdam, The Netherlands (1978).
45. Franquet, A.; Le Pen, C.; Terryn, H.; Vereecken, J. *J. Electrochim. Acta.* 2003, 48, 1245.
46. Van Ooij W.J.; Zhu D. *Prog. Org. Coat.* 2004, 49, 42.
47. Franquet A.; Terryn H.; Vereecken J. *J. Appl. Surf. Sci.* 2003, 211, 259.
48. Gandhi J.S., van Ooij W. J., Singh S. New evidence for the formtion of metallo-siloxane bonds at de silane-aluminium interface (revision).
49. Hintze, P.E.; Calle, L.M. *Electrochim. Acta.* 2006, 51, 1761–1766.
50. Frignani, A.; Zucchi, F.; Trabanelli, G.; Grassi, V. *Corros. Sci.* 2006, 48, 2258.
51. Flis, J.; Kanoza, M. *Electrochim. Acta.* 2006, 51, 2338.
52. Osborne, J.H.; Joshua Du, Y.; Damron, M. *Prog. Org. Coat.* 2001, 41, 226,
53. Metroke, T.L.; Kachurina, O.; Knobbe, E.T. *Prog. Org. Coat.*, 2002, 44, 295.
54. Van Ooij, W.J.; Seth A.; Mugada T.; Pan G; Schaefer D.W. A novel self priming coating for corrosion control. In: International Surface Engineering Congress and Exposition, ASM International, Orlando Florida, August 2-4 (2004)
55. Correa, A.L.; Gutierrez, S.; Arce, E.; Cabrera, R.; Herrasti, P. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 12 (2009), 2385
56. Correa-Borroel A. L.; Gutierrez, S.; Herrasti, P. Polypyrrole and silane compounds on aluminium 2024 for corrosion protection. In: 59th Annual Meeting of ISE, Seville Spain, September 7-12 (2008).
57. Trueba M., Trasatti S. P., *J Appl Electrochem* (2009) 39:2061
58. Trueba M., Trasatti S. P., *Progress in Organic Coatings* 66 (2009) 265–275

CAPITULO II

Obtención y caracterización de recubrimientos de polipirrol y silanos sobre aluminio

2.0 INTRODUCCION

En este capítulo se presentan la síntesis y caracterización de los diferentes recubrimientos sobre el aluminio 2024. Los recubrimientos a estudiar son organosilanos, polipirrol y combinación de estos. Los recubrimientos se obtienen por diferentes técnicas electroquímicas como cronopotenciometría y voltametría cíclica, o en el caso de los organosilanos por la adsorción. Éstos se caracterizan por microscopia electrónica de barrido (SEM) con el fin de conocer la morfología de los depósitos y finalmente el estudio por microscopía electroquímica de barrido (SECM), nos permite conocer la morfología y naturaleza conductora de los recubrimientos.

Se estudiaron 3 organosilanos: propiltrimetoxisilano (S1) octiltrimetoxisilano (S2) y octadeciltrimetoxisilano (S3). Con el fin de conocer la influencia de la longitud de cadena, y el carácter hidrófobo en los depósitos obtenidos. El polipirrol se obtuvo en dos medios: ácido nítrico y ácido oxálico, tanto sobre aluminio como para formar bicapas sobre una película de organosilanos.

El aluminio utilizado como sustrato en este estudio es el 2024 cuya composición se muestra en la tabla 1, en donde podemos observar que, se caracteriza por tener altos contenidos en cobre y magnesio. Este material pertenece al grupo conocido como duraluminio. Se trata de aleaciones de elevada resistencia mecánica (comparable a la de los aceros al carbono) y que es obtenida por tratamientos de puesta en solución, temple y maduración.

La principal aplicación del aluminio aleación 2024, está en la industria aeronáutica y militar.

Tabla 2.1.- Composición de Al2024.

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Pb	Cr	Al
0.2%	0.26%	4.5%	0.62%	1.33%	0.04%	0.05%	0.01%	0.01%	92.5%

2.1 Pretratamiento del aluminio (Al 2024).

Antes de la deposición de la capa de silano o de la electrodeposición de polipirrol, el electrodo o sustrato en este caso el aluminio 2024, debe pre tratarse para garantizar un buen depósito.

Se ha reportado [1] que una superficie rugosa puede incrementar la capacidad de adhesión, aunque también es posible que los residuos y el daño mecánico al lijar la superficie produzcan depósitos con poca durabilidad debido a uniones débiles de este con el sustrato.

La generación de una capa de organosilano por adsorción o electrodeposición de polipirrol sobre una superficie metálica requiere de una serie de etapas que deben ser controladas y optimizadas, con el fin de que la película obtenida presente un recubrimiento completo de la superficie, homogéneo y adherente.

Por lo que en esta sección 2.1 se analizarán los distintos pretatamientos realizados como lijado de la superficie y formación de una capa de óxido para el anclaje del organosilano sobre el metal o la electrodeposición del polímero.

2.1.1 Sección Experimental

Se probaron tres diferentes tipos de pretratamiento:

- 1.- Se lijó perfectamente la superficie de la placa de aluminio (Al lij) con papel lija (número 1000) y después se puso el sustrato en un baño de ultrasonido en acetona durante 5 minutos, secándolo perfectamente en papel absorbente antes de utilizarlo.
- 2.- El segundo pretratamiento consistió en la generación de una capa de óxido sobre el sustrato de aluminio (Al/Al₂O₃). Los electrodos de aluminio fueron lavados y puestos en acetona en un baño de ultrasonido durante 5 min antes de la formación del óxido. Para la obtención de este se empleó una disolución de 0.3 M de ácido oxálico, aplicando

diferentes valores de corriente [2], posteriormente se enjuagaron con agua destilada y secaron con papel absorbente.

3.- Por último se realizó también un pretratamiento de lavado alcalino con NaOH 0.1M ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ NaOH), los especímenes de aluminio fueron puestos en la disolución, en un baño de ultrasonido por un minuto. Se enjuagaron con agua destilada y secaron con papel absorbente.

El estudio de la morfología de los sustratos pre tratados se realizó con un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30EDAX PV 9900. Esto nos permitió conocer las características de cada uno de las superficies después de cada uno de los pretratamientos. Se realizaron micrografías con un aumento de 250 x y 1000 x.

2.1.2. Resultados y Discusión

2.1.2.1. Lijado de Aluminio (Pretratamiento 1)

Este primer pretratamiento no tuvo resultados satisfactorios en la adsorción de organosilanos debido a la no presencia de grupos OH, ya que al ser lijado, la capa de Al_2O_3 es eliminada y no existe la posibilidad de enlace del organosilano con el sustrato [3-5] como se explicará en la sección 2.2. Sin embargo es el pretratamiento utilizado para electrodepositar el polipirrol en medio nítrico, condición que se explicará en la sección 2.3

2.1.2.2. Formación de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en medio ácido (Pretratamiento 2)

Con el fin de mejorar los resultados obtenidos se procedió a formar sobre la superficie del aluminio sin tratar (es decir sobre la capa nativa de Al_2O_3), una capa de espesor controlado del mismo óxido (figura 2.1). La morfología de las películas de Al_2O_3 depende principalmente del electrolito en que fueron formadas durante la anodización, clasificándose en dos tipos: películas tipo barrera y películas tipo porosas. Las que utilizaremos serán las últimas. Éstas se forman en un electrolito que tiene una acción apreciable sobre la película de óxido, provocando cierto grado de solubilización,

y por tanto, porosidad en la interfase óxido – electrolito. Algunos de los electrolitos utilizados en la formación de estas películas son soluciones acuosas de ciertos ácidos (sulfúrico, crómico, oxálico). Estas películas se caracterizan por poseer espesores de varias micras y propiedades de resistencia a la abrasión y corrosión. La capa anódica porosa, posee en la interfase metal/óxido una capa de óxido compacta sobre la cual se encuentran poros de unos pocos Å de diámetro y perpendiculares al metal base. El diámetro de poro, la densidad y el espesor de la capa de óxido formada dependen de la concentración de ácido oxálico, la temperatura, y la corriente de oxidación [6].

LA figura 2.1 muestra la respuesta del voltaje en función del tiempo para la formación de Al_2O_3 .

Para los valores de corriente de 5, 10, y 15 mA (curvas 1,2,3) solo existe un pequeño incremento del voltaje (≈ 2 V), manteniéndose estable alrededor de 3 V durante el resto del tiempo.

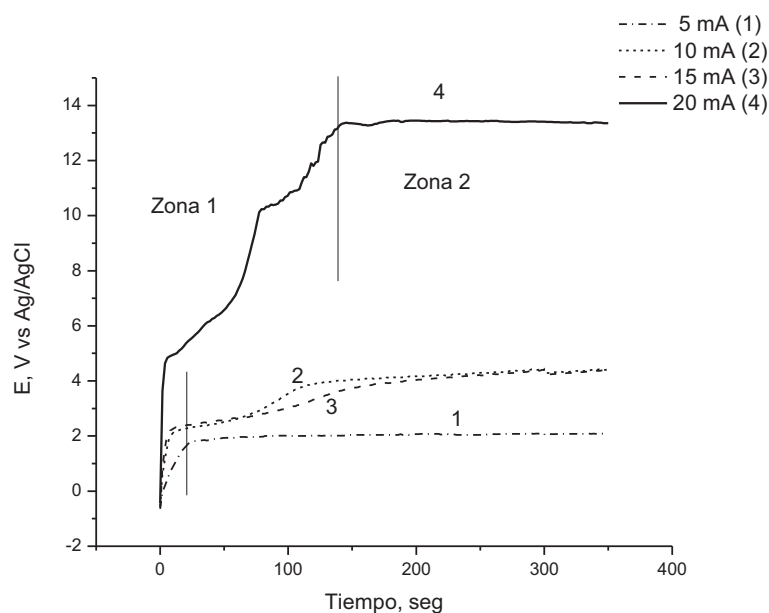


Figura 2.1.- Respuesta del voltaje en función del tiempo de la formación de la capa de óxido a 5mA (1), 10 mA (2), 15 mA (3) y 20 mA (4) en presencia de ácido oxálico 0.3 M.

En la figura 2.1 se corrobora la existencia de las dos regiones, la inicial (de 0 a 25 s para las curvas 1,2 y 3 , y de 0 a 150s para la curva 4) relacionada con la formación de la capa de barrera mientras la región estable es la asociada con el crecimiento de poros [7,8]

Para un valor de corriente de 20 mA en el principio de la curva 4 (figura 2.1) hay un incremento considerable del potencial con el tiempo. Después 150s el potencial permanece constante en un valor de aproximadamente 13V/Ag/AgCl (3M), obteniendo una capa de Al_2O_3 porosa [2]. Esto se puede observar en la micrografía mostrada en la figura 2.2, la cual muestra una capa irregular, con poros, debidos a la formación de la capa de óxido [7,8].

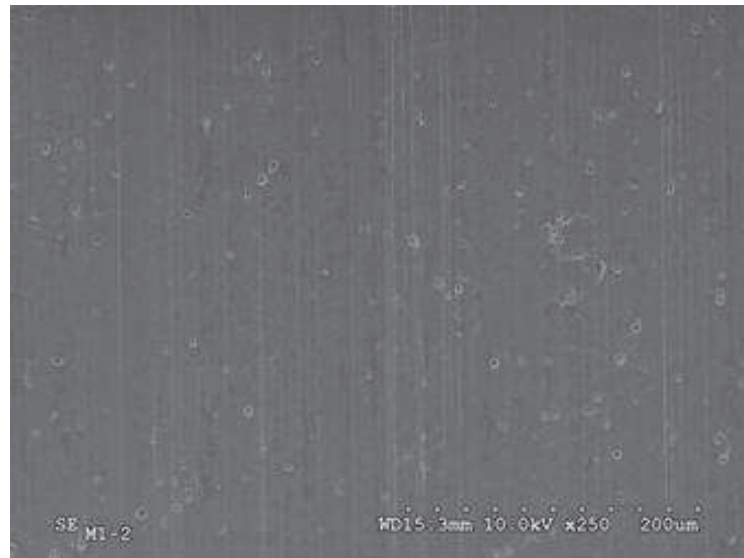


Figura 2.2.- Micrografía de SEM de la capa de óxido sobre aluminio formada en ácido oxálico 0.3M.

Un esquema aproximado del mecanismo de crecimiento de la capa de óxido de aluminio se ha representado en la figura 2.3. En este se puede observar el crecimiento de la capa barrera (figura 2.3 a y b), donde el voltaje aumenta en forma aproximadamente lineal con el tiempo, hasta llegar a un máximo que correspondería a la completa formación de la capa. A partir de esta capa, se produce un equilibrio dinámico entre el crecimiento de la película porosa y la disolución asistida por el campo eléctrico en la base del poro (figura 2.3 c y d). De tal manera que solo los poros mayores continúan propagándose durante el crecimiento de la película anódica porosa, manteniendo la capa barrera un espesor constante [9,10].

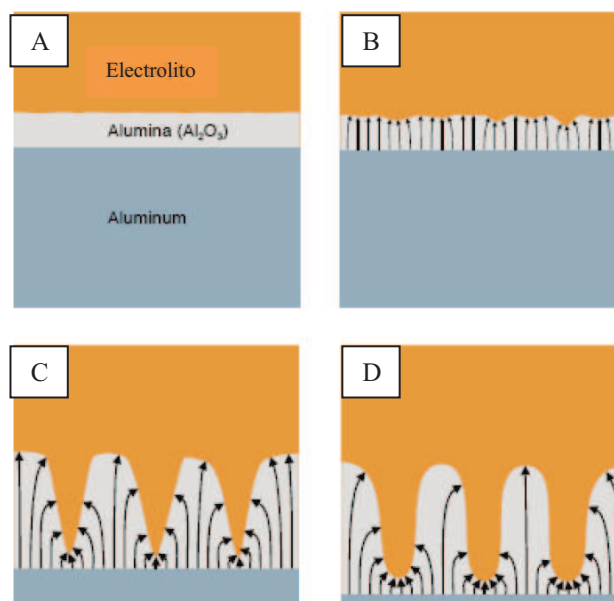


Figura 2.3.- Esquema de crecimiento de una capa porosa de Al_2O_3 .

2.1.2.3. Formación de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en medio alcalino

Otro método para el tratamiento superficial del aluminio es la limpieza alcalina siendo este el método más comúnmente usado en la etapa inicial de un tratamiento gradual. Se utilizan diferentes agentes de limpieza, principalmente, productos comerciales, como el Oaklite NST. Las condiciones son variadas, cambiando el tiempo y la temperatura a la que se lleva a cabo el tratamiento del sustrato. La función de este método es la de quitar la capa de óxido existente, sin embargo, no hay ninguna información concluyente sobre la modificación superficial causada por estos tratamientos. Los resultados de durabilidad son pobres comparados con pretratamientos a base de cromo [11,12].

Este método fue utilizado siguiendo la metodología descrita en la bibliografía [13], para el caso del cromatizado de aluminio, donde se obtiene una buena adhesión del depósito de cromo. Una vez terminado el tiempo de exposición en el hidróxido de sodio (0.1M), se observa una capa oscura que confirma la formación del óxido de aluminio ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$). En la micrografía de la figura 2.4 se observa una mayor formación de picaduras, que en el caso de la capa formada en medio oxálico. El tamaño de éstas picaduras es de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$.

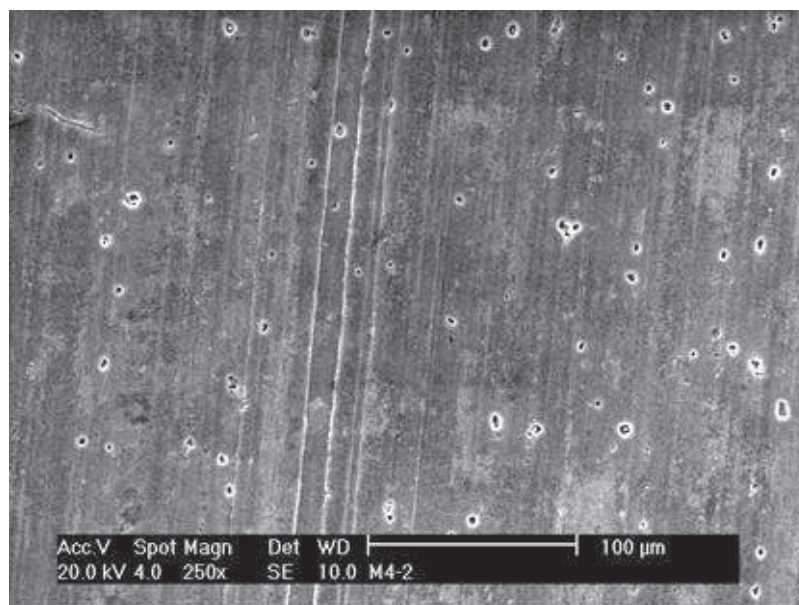


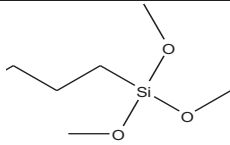
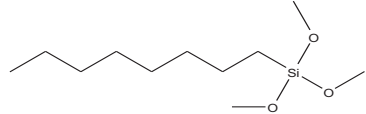

Figura 2.4.- Micrografía de SEM de la capa de óxido sobre aluminio formada en NaOH 0.1M (Al/Al₂O₃/NaOH)

Cada pretratamiento produce una superficie de aluminio con distintas características, estas influyen de manera significativa en la morfología, adherencia y estructura del depósito posterior. Por lo cual no todos los pretratamientos pueden ser utilizados indistintamente. El pretratamiento 1, se utilizó para la electrodeposición del polipirrol en medio de ácido nítrico, ya que al ser un ácido fuertemente oxidante crea una capa de óxido con gran cantidad de irregularidades lo que sirve de anclaje al polímero sobre la superficie del metal [3]. Para la adsorción de los organosilanos y el electrodeposito del polipirrol en medio de ácido oxálico se utilizó el pretratamiento 2, ya que es necesario tener una superficie con suficientes grupos hidroxilos para asegurar la adsorción del organosilano [14]. Y siguiendo lo reportado en la bibliografía [15] el tratamiento del aluminio en hidróxido de sodio (pretratamiento 3) se utilizó para el cromatizado de los electrodos. Las condiciones para cada recubrimiento se describen en las secciones 2.2, 2.3, 2.4 y 2.5.

2.2 Adsorción de organosilanos sobre aluminio 2024 (Al/Al₂O₃/Silano)

Durante el estudio se utilizaron tres tipos de organosilanos, propiltrimetoxisilano (S1), octiltrimetoxisilano (S2) y octadeciltrimetoxisilano (S3), a los que se identifican según la tabla 2.2

Tabla 2.2 Organosilanos estudiados

Organosilano	Nomenclatura		
propiltrimetoxisilano (S1)	Al/Al ₂ O ₃ /S1	C ₆ H ₁₆ O ₃ Si	
octiltrimetoxisilano (S2)	Al/Al ₂ O ₃ /S2	C ₁₁ H ₂₆ O ₃ Si	
octadeciltrimetoxisilano (S3)	Al/Al ₂ O ₃ /S3	C ₂₁ H ₄₆ O ₃ Si	

2.2.1. Sección Experimental

La hidrólisis del organosilano se realizó en presencia de agua y metanol en una proporción de silano/agua/metanol 10/10/80%. Esta disolución era agitada vigorosamente durante 24 horas [16].

La hidrólisis de los organosilanos, como ya se ha indicado anteriormente, no solo depende de la concentración de éstos, sino también del pH del medio, la temperatura de la disolución y el envejecimiento de la misma. El pH del medio fue ajustado con ácido acético a pH=4 en el caso del S1 y del S2 y para el caso del S3 se ajusta el pH a 8 con sosa. La temperatura se mantuvo constante a 25°C y las disoluciones se preparaban cada vez que eran usadas.

Para la formación de la película de organosilanos se sumergió la placa de aluminio pretratada previamente (pretratamiento 2) durante 1 hora. Posteriormente se lavó con abundante agua destilada y se realiza un proceso de curado, que consiste en un tratamiento térmico de 1 hora en estufa a 80 °C.

2.2.2. Resultados y discusión

La figura 2.5 muestra una micrografía de la superficie de un sustrato de AA2024 modificado con una capa de silano S1 ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S1}$). En esta imagen se puede observar que la película de organosilano es bastante homogénea existiendo solo pequeñas zonas donde existe una mayor cantidad de este.

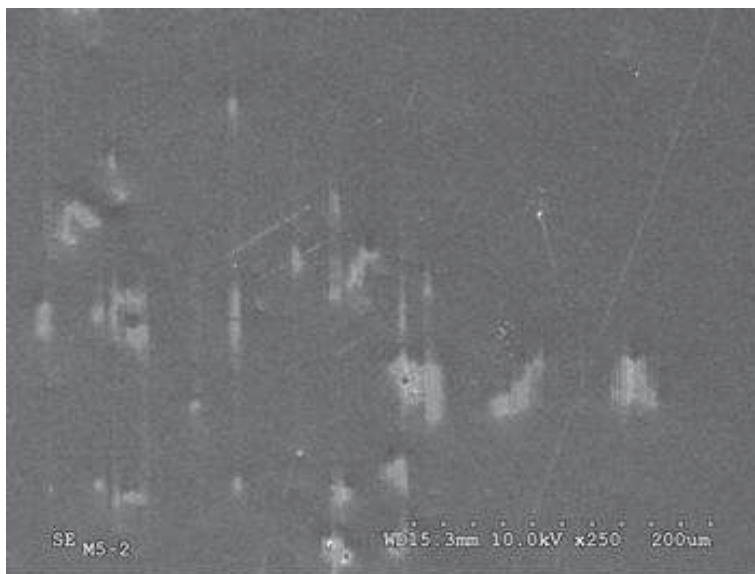


Figura 2.5.- Micrografía de SEM de la capa de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S1}$ absorbida sobre aluminio.

Para corroborar la presencia de la capa de organosilano adsorbida se realizó un análisis EDAX. La figura 2.6 muestra los resultados obtenidos para el organosilano, S1. Se puede observar la señal correspondiente al silicio. Este análisis se realizó en diferentes puntos del sustrato encontrando la señal de Si con una similar intensidad, lo que corrobora la homogeneidad de la capa de organosilano adsorbida. Cabe señalar que para el caso del organosilano S2 se obtuvieron resultados similares.

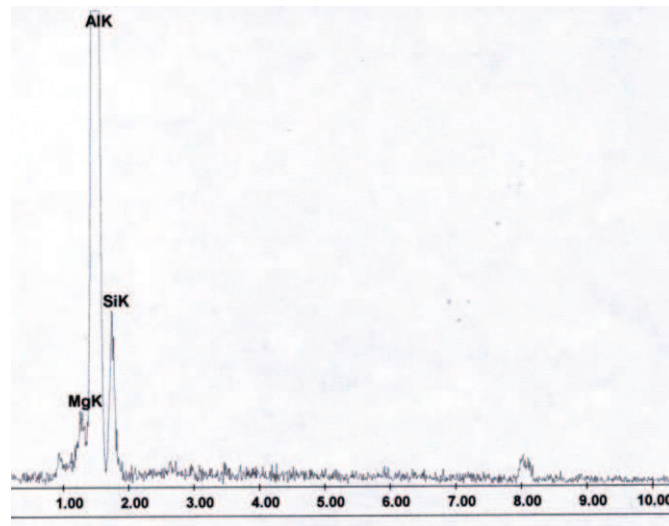


Figura 2.6.- Análisis de EDAX de la capa de Al/Al₂O₃/S1.

Al recubrir el aluminio con el S3, la micrografía SEM muestra claramente zonas sin recubrir (fig. 2.7) observándose una morfología similar a la de la capa de óxido formada. En el análisis EDAX (fig. 2.8), se observa un pequeño pico de Si, esta baja intensidad nos indica la poca adsorción de este silano sobre el aluminio. Además, esta señal no aparece en todas las zonas analizadas (diferentes puntos del material), lo que indica que la capa no es homogénea.

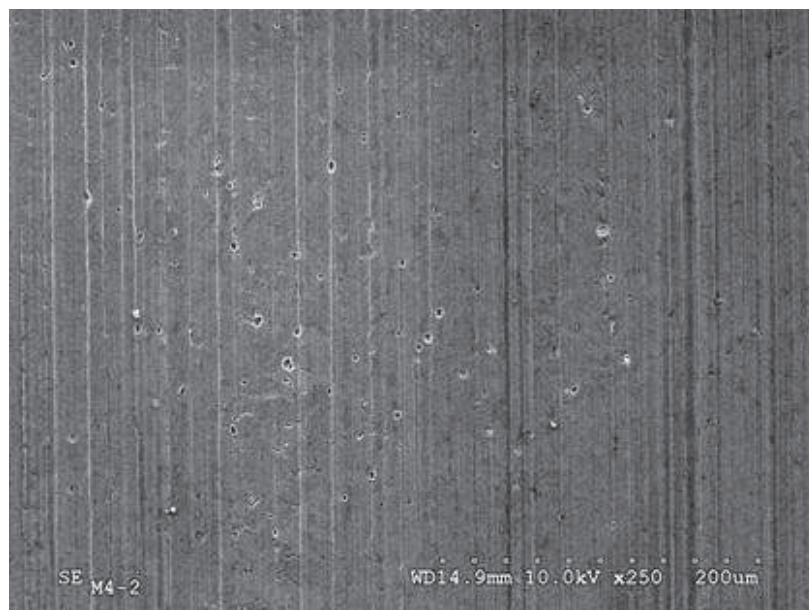


Figura 2.7.- Micrografía de SEM de la capa de Al/Al₂O₃/S3 absorbida sobre aluminio.

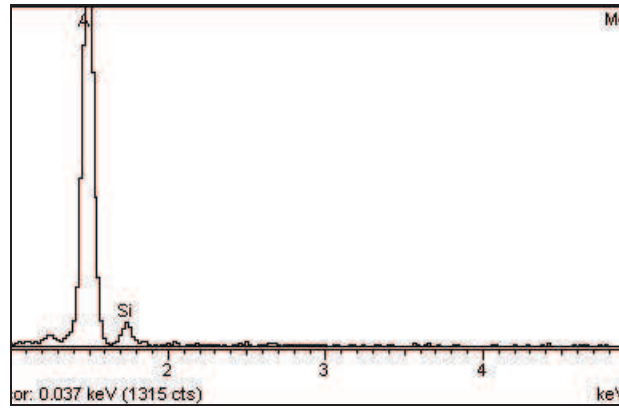


Figura 2.8.- Análisis de EDAX de la capa de Al/Al₂O₃/S3.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se concluyó que el organosilano de cadena más corta (S1) es el que mejor se adsorbe sobre la superficie porosa de óxido de aluminio (figura 2.9 a). Ya que cuando se adsorbe un organosilano de cadena larga sobre el aluminio, este tiende a doblarse y entrecruzarse (figura 2.9 b), ocasionando que no se adhiera bien sobre la superficie y dando como resultado un desprendimiento del organosilano de la superficie, dejando zonas sin recubrir (figura 2.9b).

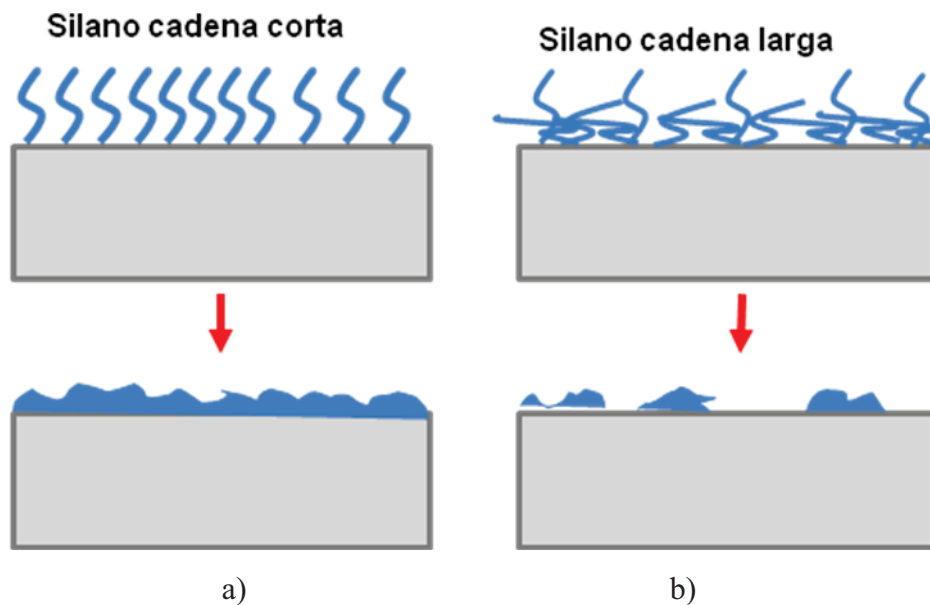


Figura 2.9.- Esquema de adsorción de un organosilano de cadena corta y uno de cadena larga.

2.3. Preparación de la capa de polipirrol sobre aluminio (Al/Ppy)

Como se mencionó anteriormente, las propiedades eléctricas y mecánicas de los polímeros conductores dependen del método de preparación, el sustrato y las características de la solución de síntesis [17,18].

En el capítulo 1 se explicó como la presencia del anión NO_3^- limita la disolución anódica del aluminio provocando que el polipirrol se deposite homogéneamente [19], además la bibliografía [20] hace referencia a buenos depósitos obtenidos utilizando voltametría cíclica, como técnica de electrodeposición. Los depósitos obtenidos presentan una buena adherencia y homogeneidad.

Con el fin de realizar una comparación entre películas de polipirrol, obtenidas en diferentes medios, se optó por utilizar un electrolito menos oxidante y de poder ácido más bajo, como el ácido oxálico. Por lo que la electrodeposición de polipirrol se realizó en dos medios electrolíticos diferentes: ácido nítrico y ácido oxálico. Utilizando el pretratamiento 1 para electrodepositar el polipirrol en medio de ácido nítrico y el pretratamiento 2 para depositar el Ppy en medio de ácido oxálico.

2.3.1 Sección experimental

2.3.1.1 Preparación de la capa de polipirrol en medio nítrico sobre aluminio (Al_{ij} /Ppy HNO_3)

Después de tratar el aluminio según el procedimiento 1 se utilizó para la electrodeposición del polipirrol una disolución 0.1 M de HNO_3 y 0.5 M de pirrol, marca Aldrich previamente destilado.

Se utilizó la técnica de voltametría cíclica para la electrodeposición variando el potencial desde -0.2 a 1.4 V a una velocidad de barrido de 100 mV/s, y 40 ciclos de barrido de potencial. El equipo utilizado fue un potenciostato PAR Vstat.

2.3.1.2 Preparación de la capa de polipirrol en medio oxálico sobre aluminio (Al/Al₂O₃/Ppy_{ox})

Para este recubrimiento, el sustrato fue pretratado siguiendo la metodología ya explicada del pretratamiento 2.

La solución empleada fue de 0.3M de ácido oxálico y 0.5M de pirrol, (marca Aldrich) previamente destilado.

Se utilizó la técnica de voltametría cíclica para la electrodeposición variando el potencial desde 0.5 a 1.5 V a una velocidad de barrido de 10 mV/s, y se aplicaron 3 ciclos de barrido de potencial.

2.3.2. Resultados y discusión

2.3.2.1 Al_{lij} /Ppy HNO₃

A modo de ejemplo, en la figura 2.10 se muestran los voltagramas obtenidos para la electrodeposición de polipirrol sobre el aluminio lijado después de 10, 30, 40 y 50 ciclos de barrido. Como se puede observar, tanto la corriente anódica, como catódica disminuye con el aumento del número de ciclos. Esto indica que al aumentar el número de ciclos la película de polipirrol se hace menos conductora lo que provoca una disminución de la corriente del proceso. Las mejores capas eran aquellas formadas con 40 ciclos de barrido de potencial, ya que después de este número, la corriente no sufría cambios al aumentar el número de ciclos.

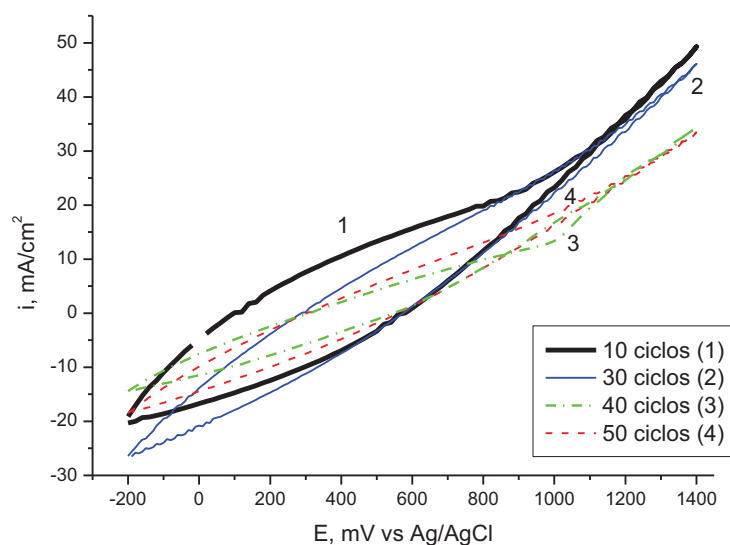


Figura 2.10.- Voltagrama de electrodeposición del Ppy en medio nítrico sobre aluminio lijado, a una $v = 100 \text{ mV/s}$

La figura 2.11 muestra la morfología de las películas obtenidas. Esta es de tipo granular, estructura típica de los depósitos de polipirrol sobre diferentes sustratos [2]. Se observa una morfología compacta, con granos de aproximadamente $20 \mu\text{m}$ formados a su vez por granos más pequeños. Aunque la estructura es compacta la interconexión de los granos deja pequeñas fisuras y huecos que pueden permitir el paso de iones corrosivos hacia el interior del aluminio.

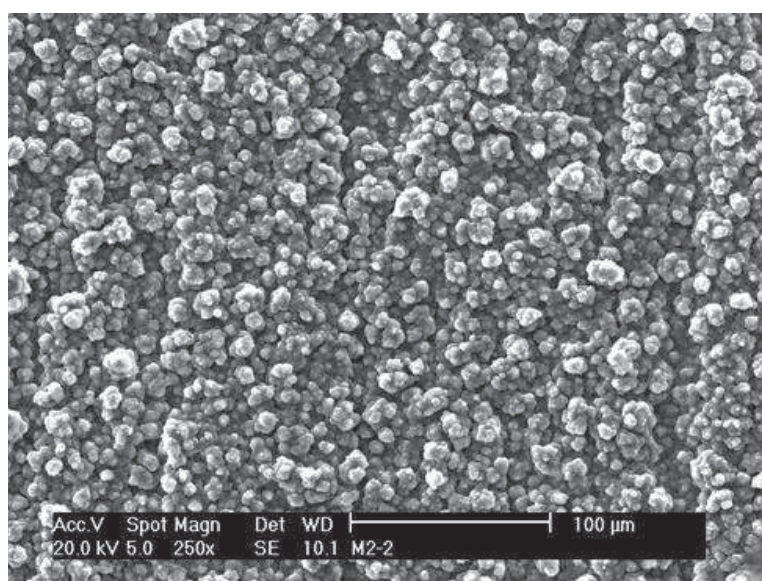


Figura 2.11.- Micrografía de SEM de la capa de Al /Ppy HNO_3

2.3.2.2 Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}

La fig. 2.12 muestra el voltograma obtenido sobre un electrodo de Al/Al₂O₃ para la electrodeposición de polipirrol en medio de ácido oxálico a una velocidad de 10mV/s y durante tres ciclos. La corriente registrada para el primer ciclo es más alta, 0.05 A/cm² a un potencial de 1.4 V vs Ag/AgCl, para ese mismo potencial las corrientes en los ciclos 2 y 3 son de 0.03 y 0.02 A/cm² respectivamente, lo que nuevamente indica una disminución de la conductividad del depósito al aumentar el número de ciclos. En vista de los resultados obtenidos se decidió preparar estos depósitos con un número de ciclos limitado a 3, ya que se comprobó que el aumento en el número de ciclos no producía ninguna mejora sobre las características del depósito.

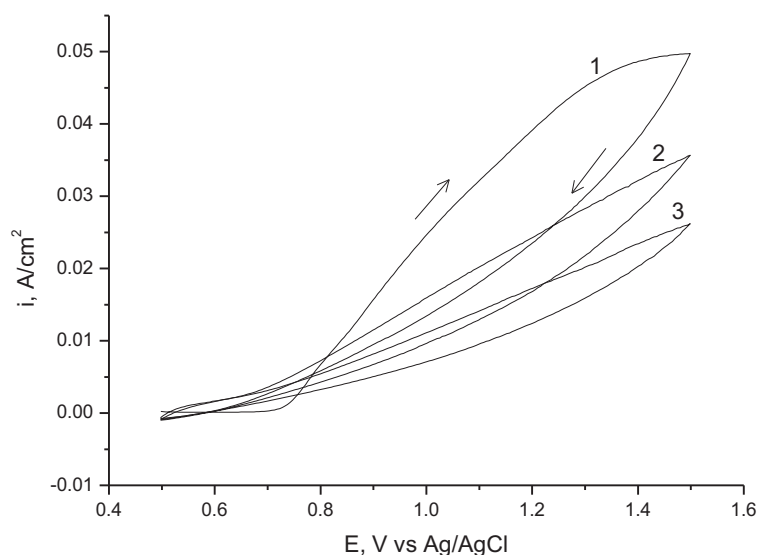


Figura 2.12.- Voltograma de deposición del Ppy en medio de ácido oxálico sobre Al/Al₂O₃, $v = 10$ mV/s, ciclo 1,2 y 3.

La morfología de este depósito se muestra en la figura 2.13, donde se observa la homogeneidad y compactación de las películas obtenidas en este medio. El tamaño de grano es, en este caso, de aproximadamente 2 a 3 μm (3 ciclos) comparado con los 20 μm (40 ciclos) que se obtienen en ácido nítrico.

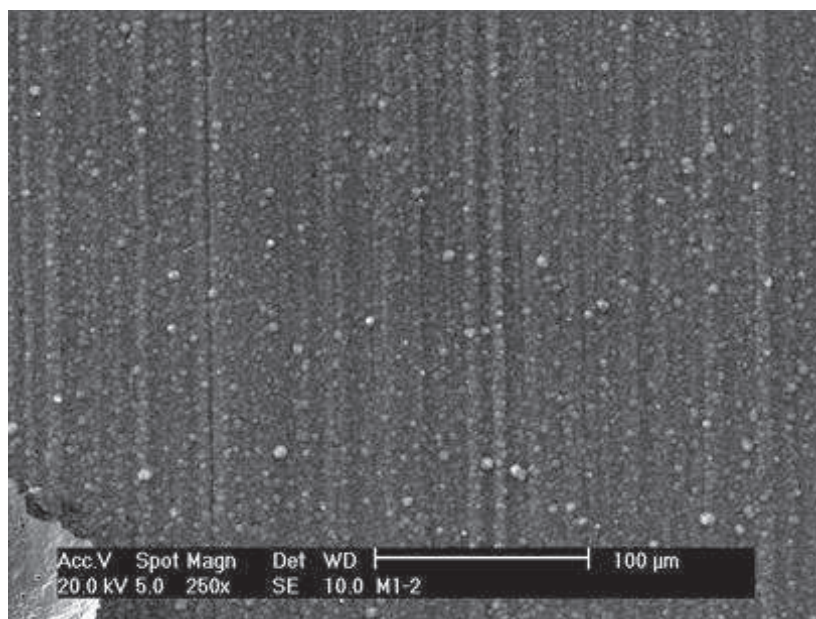


Figura 2.13.- Micrografía de SEM de la capa de Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}

Se podría pensar que esa diferencia de tamaño es consecuencia del mayor número de barridos realizado en HNO₃, pero se comprobó que muestras formadas en este medio con un número menor de ciclos mostraban un tamaño de grano superior que los depósitos obtenidos en ácido oxálico.

La adhesión de estos depósitos obtenidos en medio oxálico, fue comprobada mediante el método de la cinta adherente, que consiste en pegar una cinta adhesiva y retirarla, midiendo sobre un enrejado las partes del sustrato que quedan sin recubrir. En este caso la adherencia es muy cercana al 100 %.

Cuando se usa ácido nítrico es necesario que el sustrato presente irregularidades marcadas, como las que deja el pretratamiento 1, para poder iniciar la nucleación, ya que, su carácter oxidante provoca simultáneamente el crecimiento de la capa de óxido. Por el contrario cuando se usa ácido oxálico este electrolito es capaz de disolver y formar simultáneamente la capa de óxido formada lo que facilita en este caso la nucleación y crecimiento del polímero.

2.4 Preparación de bicapas

Las capas de organosilanos de manera individual, presentan en la mayoría de los casos una alta porosidad, facilitando esta la entrada de iones corrosivos hacia el aluminio. Por lo que se ha estudiado la formación de bicapas: organosilanos/polipirrol y polipirrol/organosilanos con el fin de obtener películas menos porosas, mas adherentes y como consecuencia más protectoras. Se utilizó el organosilano (S1) y el Ppy se electrodepositó tanto en medio de ácido oxálico como de ácido nítrico.

2.4.1 Al/Silano/Ppy

2.4.1.1 Sección Experimental

2.4.1.1.1 Al/S1/Ppy_{HNO3}

Después de formada la capa de organosilano (S1) sobre la superficie de aluminio, como se describe en la sección 2.2.1, se procedió a la electrodeposición de polipirrol. Se utilizó una solución 0.1 M de HNO₃ y 0.5M de pirrol, variando el potencial de 0 a 1.5 V, a una velocidad de 10 mV/s, solo aplicando 3 ciclos de potencial.

2.4.1.1.2 Al/S1/Ppy_{ox}

Sobre la capa de organosilanos (S1) previamente adsorbida, se electropolimerizó el pirrol. Se utilizó una solución 0.3 M de ácido oxálico y 0.5 M de pirrol, en una ventana de potencial de 0 a 1.5 V, a una velocidad de 10 mV/s, aplicando en este caso un ciclo de potencial.

2.4.1.2 Resultados y discusión

2.4.1.2.1. Al/silano/Ppy_{HNO3}

La figura 2.14 muestra los voltagramas de deposición de polipirrol sobre la superficie de aluminio (curva 1) y sobre la superficie de Al/Al₂O₃/S1 (curva 2) en la

misma disolución. El espesor de las películas es de aproximadamente 30 micras asumiendo que para depositar $0.28 \mu\text{m}$, se requieren 100 mC cm^{-2} [21]. Esto significa que cuando la superficie de aluminio ha sido lijada son necesarios 40 ciclos de barrido de potencial (curva 1) mientras que con la presencia del organosilano solo se requieren 3 ciclos (curva 2) para obtener aproximadamente el mismo espesor de película.

No existen muchos estudios reportados sobre la electrodeposición de polipirrol sobre organosilano, pero se puede pensar que la aplicación de un menor número de ciclos (solo 3, en lugar de 40 para Al_{lij}) es debido a la existencia de un mayor número de zonas activas proporcionados por S1 sobre las cuales se inicia la polimerización. [22.23].

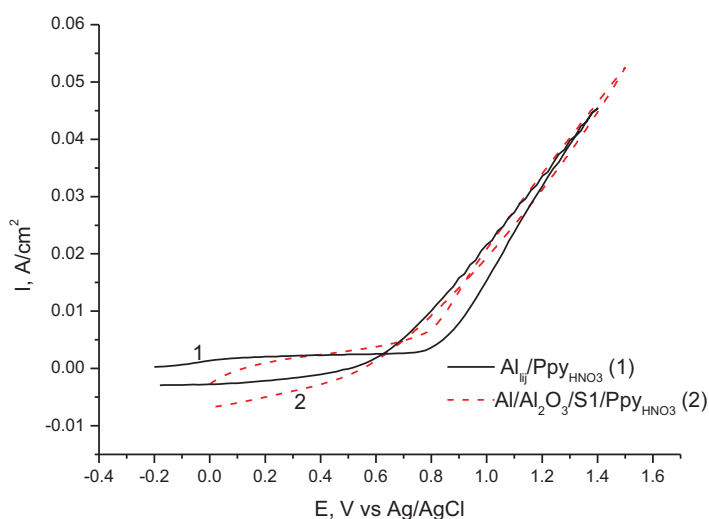


Figura 2.14.- Voltagrama de deposición del polipirrol sobre Al_{lij} y $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S1}$, 1) 40 ciclos y $v = 100 \text{ mV/s}$ y 2) 3 ciclos y $v = 10 \text{ mV/s}$. En ambos casos la solución de polimerización fue 0.5 M pirrol y 0.1 M HNO_3 .

Las películas de Ppy obtenidas en estas condiciones presentan una morfología de tipo granular, como se puede observar en las imágenes de SEM de la figura 2.15. Esta morfología granular coincide con el depósito obtenido sobre el aluminio lijado, aunque en este caso es mucho más compacto, el tamaño de grano es de $10 \mu\text{m}$ aproximadamente [24].

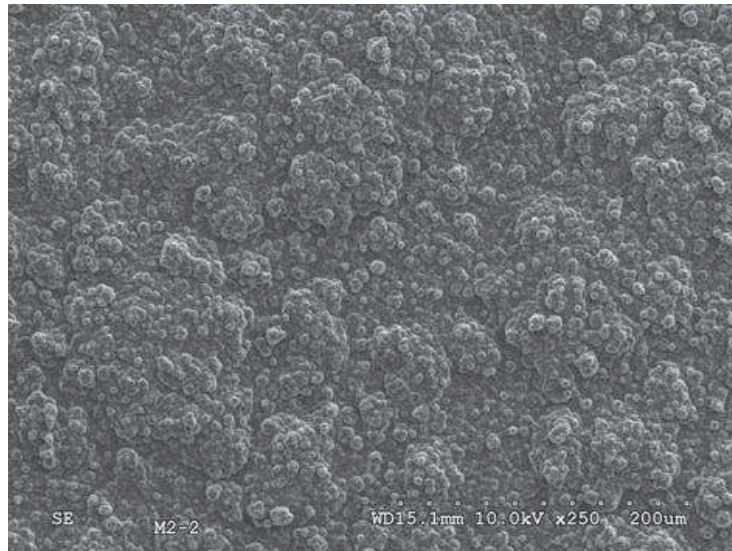


Figura 2.15.- Micrografía de SEM de la capa de polipirrol en medio nítrico depositada sobre $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

Para observar la presencia de la bicapa se realizó un corte transversal de la misma. La figura 2.16 muestra las tres zonas: con el óxido formado (zona 1), la capa de silano (zona 2) y la capa de polímero (zona 3). Se comprobó su adherencia con la prueba de cinta 3M Scotch, demostrando esta la excelente adherencia del polipirrol al sustrato.

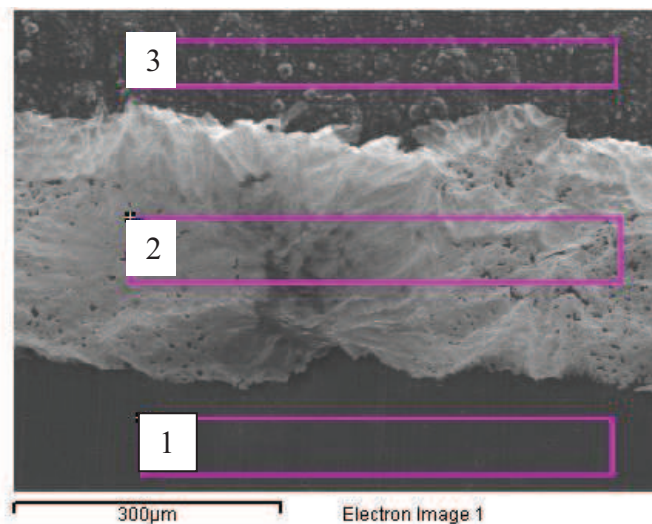


Figura 2.16.- Micrografía de SEM de la interfase de la capa de polipirrol en medio nítrico depositada sobre $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$

El análisis EDAX (fig. 2.17) muestra una señal de Si, lo que confirma que el organosilano continúa adsorbido después de la electrodeposición del polipirrol. Se observa mucho ruido en el análisis, debido a la naturaleza orgánica del polímero.

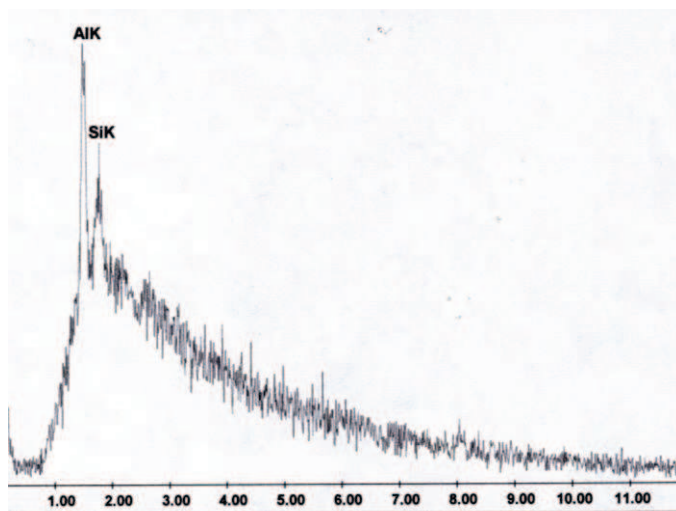


Figura 2.17.- Análisis de EDAX de la capa de Al/Al₂O₃/Si/Ppy HNO₃

Un esquema del posible proceso que ocurre se muestra en la figura 2.18, donde se presenta una primera capa de organosilano con pequeñas zonas sin recubrir (etapa 1) que sirven de punto de nucleación y anclaje del polímero (etapa 2), como etapa previa al solapamiento de estos para formar una película uniforme y adherente al sustrato (etapa 3).

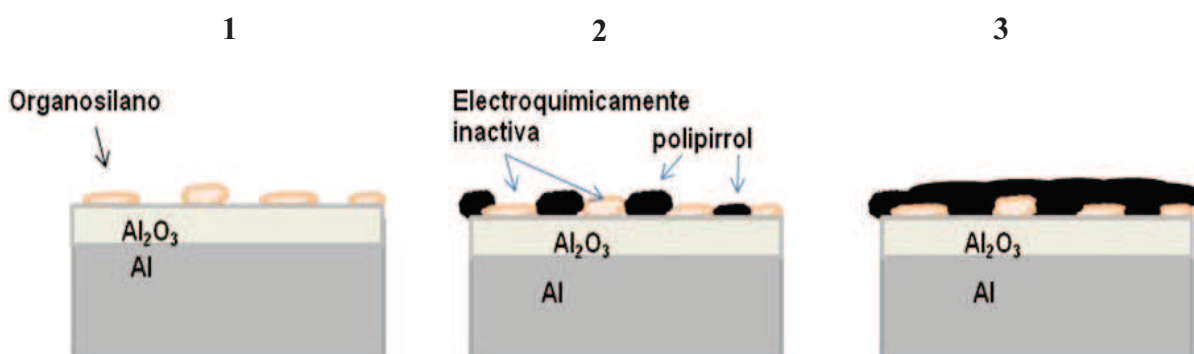


Figura 2.18.- Etapas de electropolimerización sobre la capa de organosilano

2.4.1.2.2 Al/silano/Ppy_{ox}

La figura 2.19 muestra el voltagrama obtenido durante la electrodeposición de polipirrol en medio de ácido oxálico sobre la capa de organosilano. De aquí se puede observar que solo se requiere 1 ciclo a una velocidad de barrido de 10 mV/s para obtener aproximadamente una capa del mismo grosor que sobre la capa de óxido de aluminio (30 micras) [21].

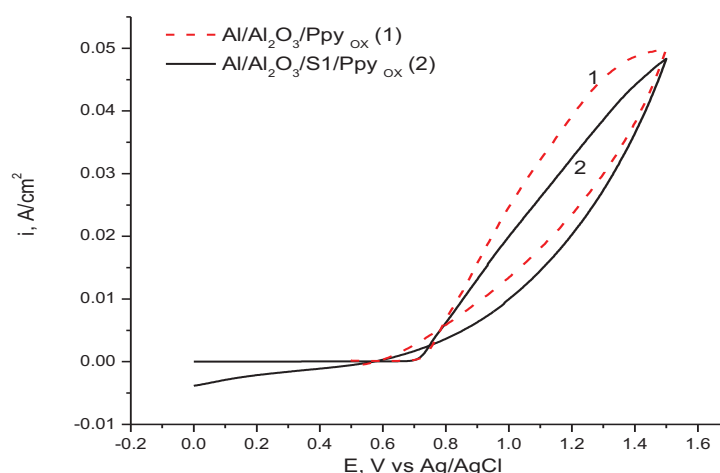


Figura 2.19.-Voltagrama de formación de polipirrol sobre 1) Al/Al₂O₃ (---) 3 ciclos y 2) Al/Al₂O₃/S1(—), 1 ciclo. 0.5M pirrol y 0.3M ácido oxálico, $v = 10\text{mV/s}$.

La explicación es muy similar a la ya mencionada en medio nítrico, es decir, la presencia del organosilano minimiza la disolución del óxido y necesitan tan solo un ciclo, en lugar de los 3 ciclos necesarios sobre Al/Al₂O₃ para la formación de la película de polipirrol.

La figura 2.20 muestra una micrografía SEM del depósito obtenido en este medio, presentando una morfología de tipo granular muy compacta. No existen muchas diferencias entre la morfología de la película de polipirrol crecida sobre la capa de óxido y la electrodepositada sobre el organosilano, lo que indica que el organosilano no afecta la estructura del material polimérico. El análisis de EDAX mostrado en la figura 2.21, muestra una pequeña señal de silicio, indicando que el organosilano permanece sobre el metal aunque esta señal se ve muy atenuada por el polipirrol en la superficie.

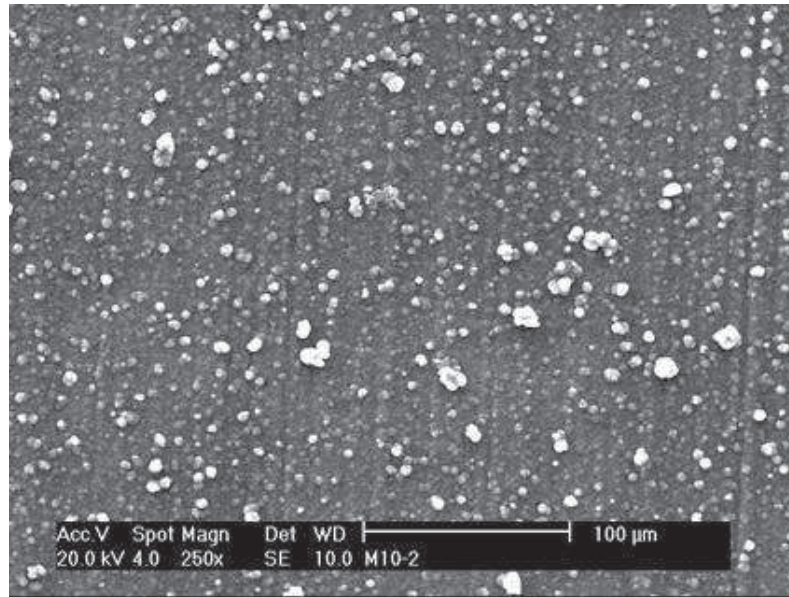


Figura 2.20.- Micrografía de SEM de la capa de polipirrol en medio de oxálico depositada sobre Al/Al₂O₃/S1

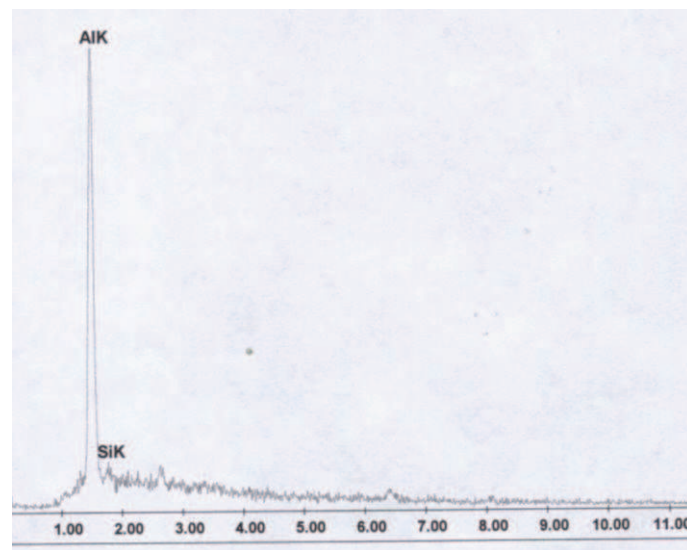


Figura 2.21.- Análisis de EDAX de la capa de Al/Al₂O₃/S1/Ppy_{ox}

El tipo de interacción polímero-organosilano no es conocido, pero se puede suponer que debido a que el organosilano se adsorbe sobre la capa de óxido de aluminio, formando cadenas entrecruzadas [25].

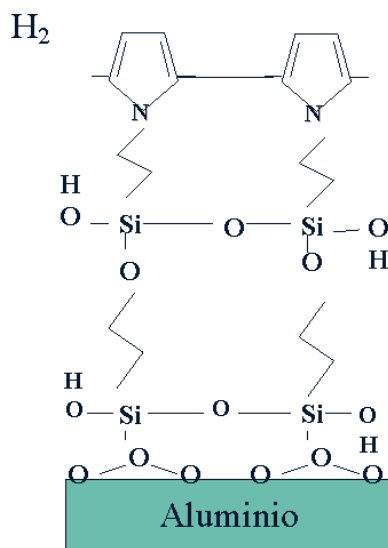


Figura 2.22.- Estructura de las bicapas formadas Al/Al₂O₃/Si/Ppy

Este tipo de estructuras o capas autoensambladas altamente ordenadas presentan un gran número de grupos funcionales del tipo Si-O expuestos a la disolución con alta densidad negativa. En el proceso de polimerización se generan radicales N-H con carga positiva que serán atraídos por la densidad de carga negativa del organosilano produciendo enlaces de tipo covalente que mantienen fuertemente unido el polímero con la capa autoensamblada.

2.4.2 Sección Al/Ppy/silano

Se abordó también el estudio de bicapas donde el polipirrol fue electrodepositado directamente sobre el sustrato y se adsorbió posteriormente el organosilano.

2.4.2.1 Sección experimental

Para la formación de estas bicapas se procedió primeramente a la electrodeposición del polipirrol sobre el aluminio siguiendo la misma metodología descrita en la sección 2.3 para cada uno de los 2 medios usados, ácido nítrico y ácido

oxálico. Después se adsorbió la película de silano (S1) como se describió en la sección 2.2.

2.4.2.2 Resultados y Discusión

2.4.2.2.1 Al/Ppy_{HNO3}/silano

La micrografía de la figura 2.23a, muestra la morfología de la superficie Al/Ppy_{HNO3}/S1. Se observa que la superficie del polipirrol es recubierta completamente por el organosilano, si se compara esta micrografía con la del recubrimiento de polipirrol (Al/Ppy_{HNO3}) antes de la adsorción (figura 2.23b) este hecho queda todavía más evidente, al observarse que los granos no aparecen ya nítidamente, debido a que son cubiertos por completo por el organosilano. Otro hecho importante es que toda la superficie queda recubierta fenómeno no observado cuando el organosilano es adsorbido sobre el Al/Al₂O₃ (figura 2.5).

El análisis EDAX (resultados mostrados en la tabla 2.3) muestra que la cantidad de silano alcanza valores muy altos del 17% aproximadamente, debido obviamente a que este se encuentra en la superficie del depósito. Como en el resto de los depósitos se realizaron pruebas con la cinta adhesiva para corroborar la adherencia de esta bicapa, comprobando que esta no se desprendía del sustrato.

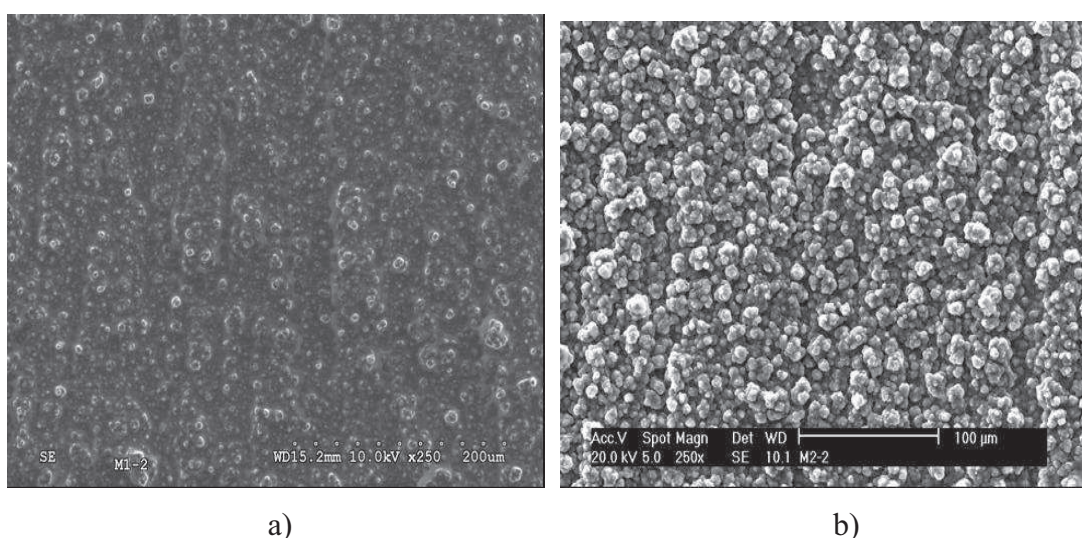


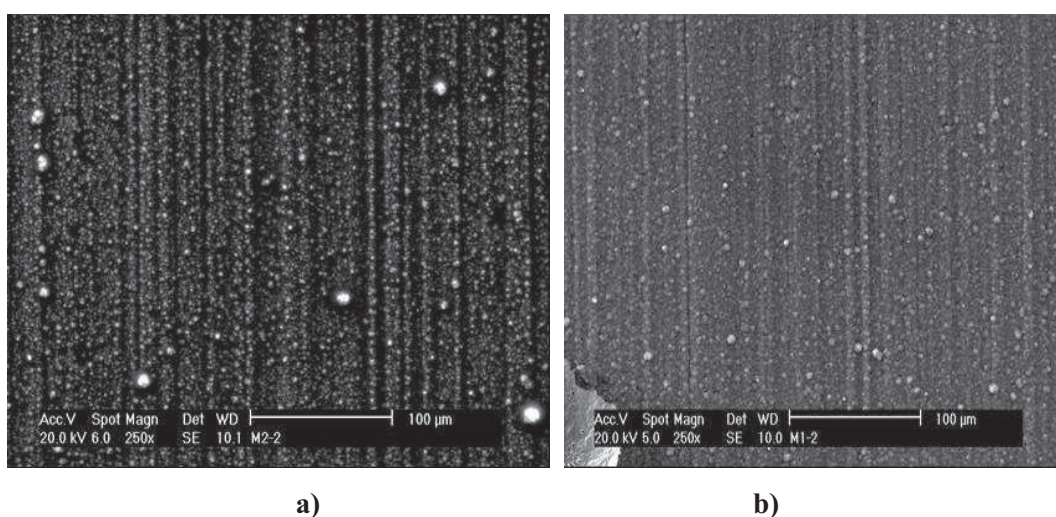
Figura 2.23.- Micrografía de SEM a) de la capa de Al/Ppy_{HNO3}/S1, b) de la capa de Al/Ppy_{HNO3}

Tabla 2.3.- Análisis de EDAX de la capa de Al/Al₂O₃/Ppy_{HNO3}/S1

Elemento	Peso %
CK	52.18
OK	30.64
Al K	0.24
Si K	16.93

2.4.2.2.2 Al/Ppy_{ox}/silano

Se realizó la misma combinación de bicapas con el polipirrol, pero en este caso el polímero se electrodepositó en medio oxálico y se adsorbió el silano de la misma forma que en la sección anterior. En la micrografía de la figura 2.24 se observa el depósito de polipirrol cubierto por una capa opaca; probablemente el organosilano rellena los espacios libres entre los gránulos del depósito del polipirrol, haciendo que la capa se compacte y por lo tanto, sea más uniforme y sin defectos.

**Figura 2.24.-** Micrografía de SEM de la capa de a) Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}/S1 y b) Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}

Como en el caso anterior al realizar el EDAX el contenido en Si fue considerablemente alto.

2.5 Cromatizado de aluminio (Al/Al₂O₃/Cr)

Con el fin de realizar una comparación de las bicapas obtenidas con recubrimientos utilizados industrialmente, se procedió a cromatizar electrodos de aluminio, el cual es el método más utilizado en la actualidad.

Esta reportado [26.] que la formación de la capa protectora de cromo, requiere dos etapas (figura 2.25). La primera es la reducción de Cr^{VI} a una capa insoluble de oxi/hidróxi de Cr^{III}, usando como mediador Fe(CN)₆^{3-/4-}. Como segundo paso la adsorción de Cr^{VI} sobre la capa oxi/hidroxide de Cr^{III}, ya que el Cr^{VI} se adsorbe espontáneamente sobre el Cr(OH)₃, hidratándose y formando un óxido amarillo que es una mezcla de Cr^{III}-Cr^{IV}.

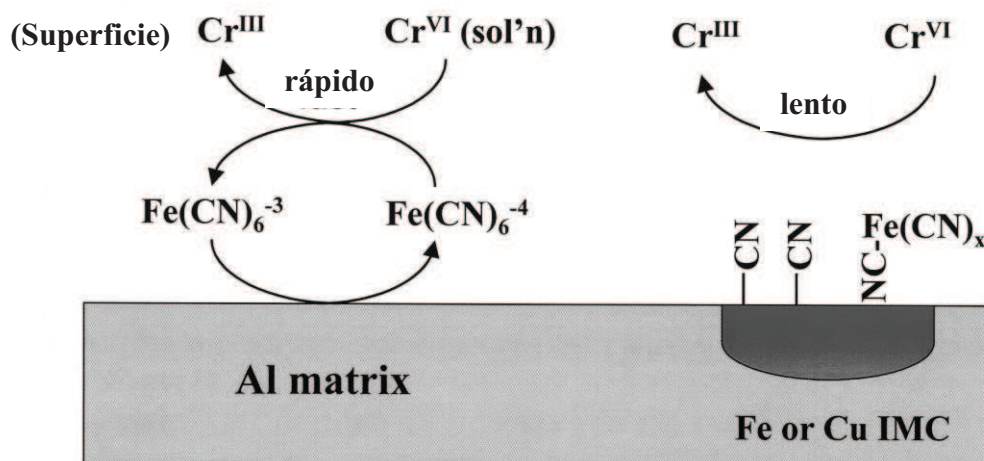


Figura 2.25.- Etapas de cromatización sobre aluminio.

2.5.1. Sección Experimental

Siguiendo la bibliografía [13] se cromatizaron las muestras de aluminio con una disolución de Alodine 1200 (50–60% CrO₃, 20–30% KBF₄, 10–15% K₃Fe(CN)₆, 5–10% K₂ZrF₆, 5–10% NaF, pH=1.8) y se varió el tiempo de exposición entre 1 y 3 minutos.

Como pretratamiento para el electrodo de aluminio se realizó una limpieza alcalina con hidróxido de sodio 0.1 M, por un minuto en un baño de ultrasonido [27].

Después del pretratamiento las placas se introdujeron en la disolución de Alodine 1200 por uno o tres minutos para ser enjuagadas después con agua destilada y secadas en horno a 70 °C por 1 hr.

2.5.2. Resultados y discusión

La placa de aluminio después del tratamiento alcalino toma una coloración amarillenta, dando muestra de un cambio en la superficie. En la micrografía de la figura 2.26, se observan depósitos en forma de ramas distribuidos por toda la superficie debido al cromatizado. Se observan también pequeñas picaduras, las cuales fueron formadas al realizar el pretratamiento en hidróxido de sodio.

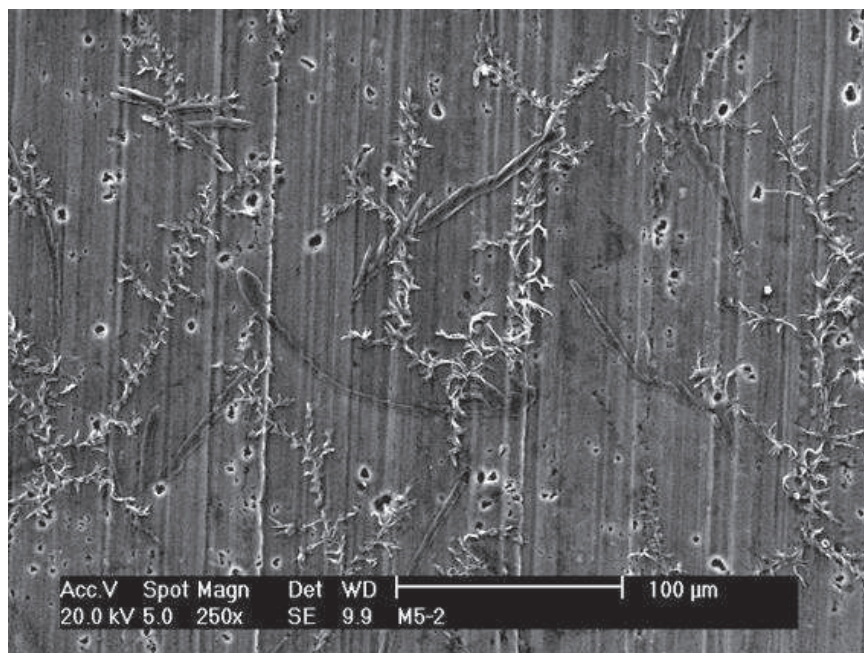


Figura 2.26.- Micrografía de SEM de la capa de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{NaOH}$ después de ser sumergida 3 min en una disolución de Alodine 1200.

En la tabla 2.4 se muestra el análisis EDAX donde se observa un porcentaje en peso que indica la presencia del cromo y la de otros componentes de la disolución de Alodine 1200 (CrO_3 , KBF_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, K_2ZrF_6 , NaF), confirmando la presencia de éstos sobre la placa de aluminio.

Tabla 2.4.- Análisis de EDAX de la capa de Al/Al₂O₃ NaOH/Cr

Elemento	Peso %
Al	90.74
Cr	1.90
Otros	7.36

Este tratamiento anticorrosivo es muy utilizado industrialmente debido a sus excelentes propiedades, por lo que nos servirá de referencia en las pruebas realizadas posteriormente para evaluar nuestros recubrimientos.

2.6 Estudios por microscopía electroquímica (SECM)

Con el fin de conocer la morfología a nivel microscópico (el barrido se realizó a una distancia de unos pocos μm y en área pequeña) y naturaleza (conductora o aislante) de los recubrimientos obtenidos sobre aluminio se utilizó la técnica de microscopía electroquímica de barrido (scanning electrochemical microscope, SECM), esta técnica funciona escaneando o “rastreando” la muestra por medio de un microsensor colocado a una cierta distancia de la superficie de ésta. La técnica genera una imagen de la superficie por medio de un microsensor electroquímicamente activo. El SECM es apto para el análisis de superficies (observación de corrosión de metales), deposición de metales y polímeros conductores [28]. Ver Anexo I.

Por lo que a través de esta técnica podremos conocer la morfología microscópica, de las bicapas formadas, ya que, el área escaneada es pequeña comparada con el área observada por SEM. En nuestro caso solo utilizamos el método de regeneración ó “feedback”, en el cual, se usa la corriente faradaica que fluye de la electrólisis, a un potencial constante aplicado, de nuestra especie mediadora de la superficie del sustrato hacia el microsensor UME (ultra micro electrodo), cuando el microsensor está cerca de la superficie, la cercanía y la naturaleza del sustrato comienzan a perturbar fuertemente la corriente de este. De esta forma se obtiene una señal característica para superficies aislantes o conductoras. Se utilizó como mediador redox una solución de K₄[Fe(CN)₆] 5mM, el cual se podrá oxidar a K₃[Fe(CN)₆] y después regenerarse ó no, en función del sustrato que se estudie. (figura 2.27) .

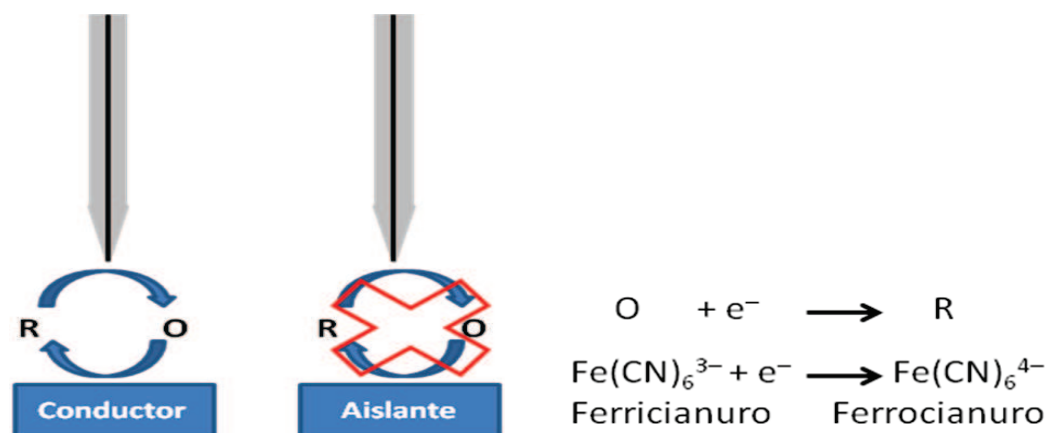


Figura 2.27.- Principio general de la microscopía electroquímica, mediante la transformación de un mediador redox en solución.

2.6.1 Sección experimental

Los experimentos se realizaron en una celda de 2 electrodos, donde como electrodo de trabajo se utilizó un UME de platino de 12.5 μm (ver Anexo I) y como electrodo pseudo referencia un electrodo de Ag/AgCl. En la base de la celda se colocó el sustrato a estudiar (Al/Al₂O₃, Al/Al₂O₃/S1, Al/Al₂O₃/Ppyox, Al/Al₂O₃/S1/Ppyox, y Al/Al₂O₃/Ppyox/S1).

2.6.1.1 Instrumentación

- El SECM está conformado por posicionadores piezoeléctricos, biponteciostato y hardware de computadora. (fig 2.28).

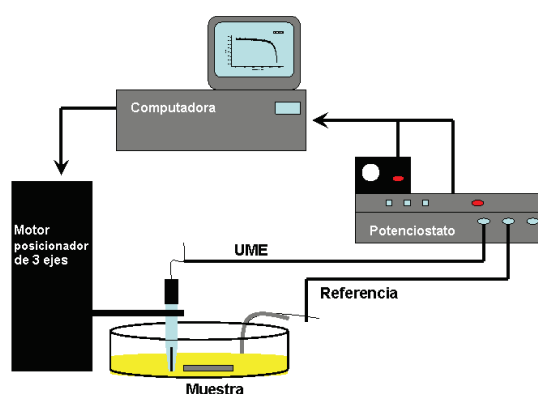


Figura 2.28.- Diagrama de bloques de SECM

2.6.1.2 Microsensor eletroquímico

El componente más importante del SECM es el microsensor. Un microsensor común es el basado en una geometría en forma de disco incrustado (fig 2.29A Figura). La figura 2.29 B muestra el microelectrodo utilizado.

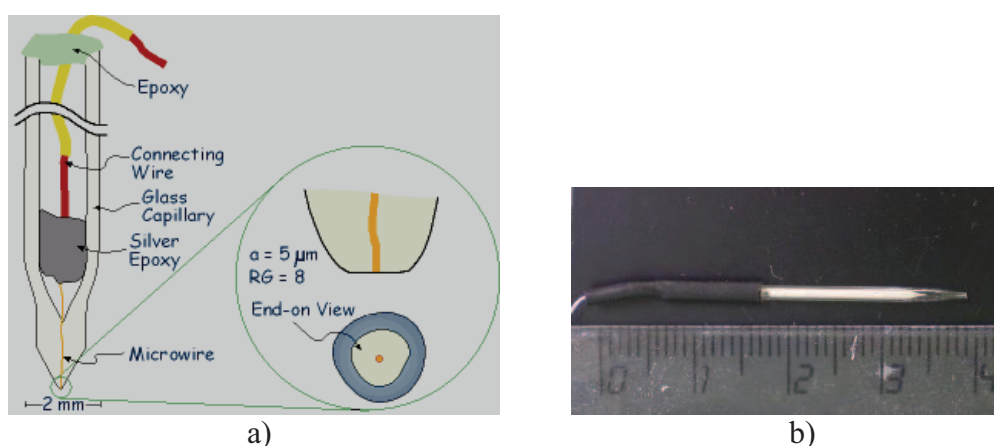


Figura 2.29 . – a) Esquema de ultramicroelectrodo y b) ume de platino utilizado, de $12.5 \mu\text{m}$ de diámetro.

Para fabricar el microsensor en forma de disco se utilizó un alambre de $12.5 \mu\text{m}$ de diámetro, el cual se introduce en un capilar de vidrio que tiene un cono truncado, sellándolo con tinta de plata y un alambre para hacer el contacto. La sección final después de ser pulida presenta la forma de un disco de $12.5 \mu\text{m}$ de diámetro (fig 2.29 A). Esto permite al microsensor aproximarse lo más cerca posible a la superficie del sustrato a analizar.

2.6.2. Resultados y discusión

La figura 2.30 muestra el voltograma típico de un UME (anexo I) para la oxidación-reducción del ferricianuro en una solución de PBS a $\text{pH} = 7.4$. Como se observa aparecen los picos de oxidación y reducción aproximadamente a 200 mV y 80 mV respectivamente con respecto al electrodo de pseudo referencia de Ag/AgCl, para el par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

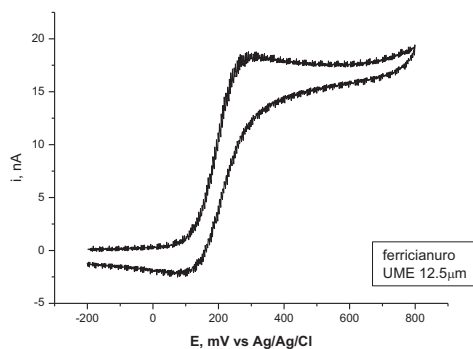


Figura 2.30.- Voltagrama para la oxidación- reducción del ferriánuro, a 100 mV/s.

En base a esto, el potencial aplicado al UME, para el análisis de SECM, fue de 400 mV, potencial en el que el proceso está controlado únicamente por difusión. De esta manera el UME a este potencial provocará la reacción del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ con la superficie electroactiva a analizar, que en este caso son los recubrimientos bajo estudio.

2.6.2.1 Capa de óxido ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Con el fin de conocer la naturaleza conductora y la morfología de una superficie de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se procedió a la realización de la curva de aproximación del UME a la superficie de este sustrato (figura 2.31). Se puede observar como la corriente disminuye (6.3 a 6.7 nA) conforme la punta (UME) se acerca a la superficie. Este comportamiento es denominado de regeneración negativa, es decir, si la superficie no es conductora, la corriente de oxidación disminuye conforme la punta se aproxima al metal. Una vez conocida la curva de aproximación se colocó la punta a una distancia donde la corriente medida era del 80% de la corriente máxima inicial y se realizó un barrido de la superficie del aluminio.

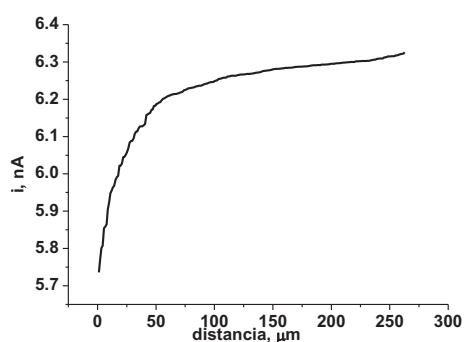


Figura 2.31.- Curva de aproximación del Ume al sustrato de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La figura 2.32 muestra un mapa de la superficie de Al/Al₂O₃, mostrando una superficie bastante homogénea y valores de corriente de punta muy bajos del orden de 7 nA. Esto implica que el proceso de oxidación del ferricianuro es limitado, por la no regeneración de ferrocianuro en la superficie no conductora del aluminio. Se observan también puntos donde la corriente desciende, indicando la presencia de poros en la superficie.

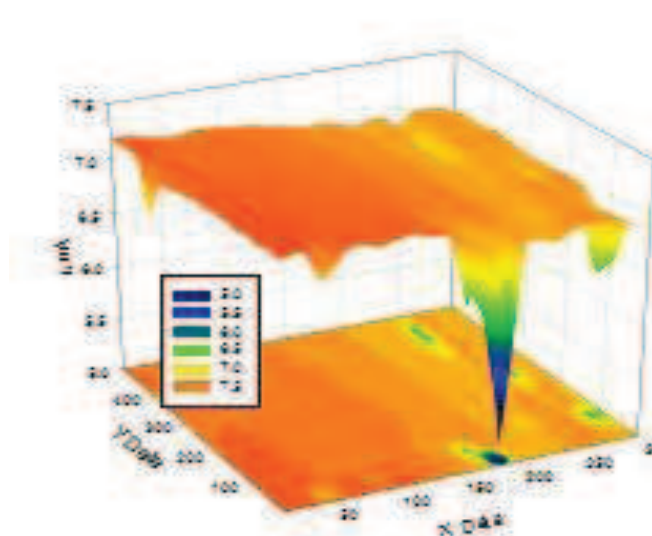


Figura 2.32.- Imagen SECM de la capa de Al/Al₂O₃

2.6.2.2 Al/Al₂O₃/Organosilanos: Al/Al₂O₃/S1

La figura 2.33 muestra la variación de la corriente en función de la distancia del UME a la superficie del sustrato. En este caso, también se observa como la corriente disminuye conforme la punta se acerca a la superficie (fig 2.33), indicando que la superficie no es conductora. La capa homogénea se confirma por la imagen de la superficie, donde se registra una variación de 0.6 nA de corriente (figura 2.34). Esta capa sumamente homogénea podría deberse a la sencilla estructura molecular del S1 [29].

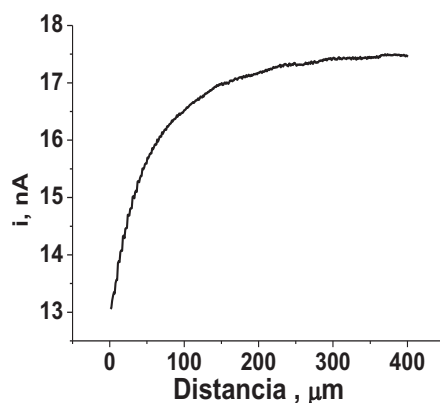


Figura 2.33. - Curva de aproximación del Ume sobre la superficie de Al/Al₂O₃/S1

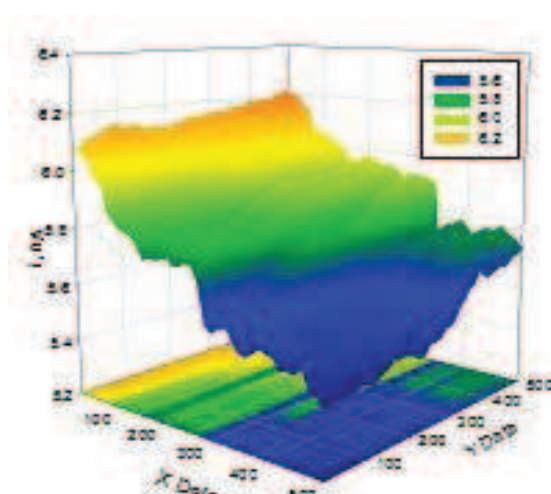


Figura 2.34. - Imagen SECM sobre la superficie de Al/Al₂O₃/S1

Cuando se utilizó el organosilano el valor de las corrientes es menor que para el óxido de aluminio, lo cual demuestra una modificación de esta superficie.

2.6.2.3. Al/Al₂O₃/Ppyox

La figura 2.35 muestra la curva de aproximación para una superficie de Al/Al₂O₃Ppy ox, como se puede observar la curva de regeneración es positiva, lo que quiere decir que cuando el ferrocianuro es oxidado sobre la superficie del platino (UME), ésta se vuelve a reducir aumentando la corriente sobre el UME. Esto se debe a la naturaleza conductora de la superficie bajo estudio.

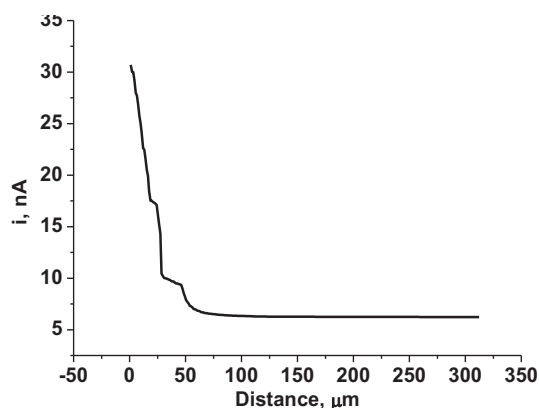


Figura 2.35. - Curva de aproximación del Ume sobre la superficie de Al/Al₂O₃/Ppy ox

Las imágenes de SECM de la figura 2.36 muestra una superficie irregular, en cuanto a valores de corriente, lo que se traduce en una mayor irregularidad de la superficie. El depósito del polipirrol, como hemos mencionado, es de naturaleza granular. Esto indica que presenta heterogeneidades a nivel microscópico, donde el tamaño de grano es de unos 2 a 3 μm .

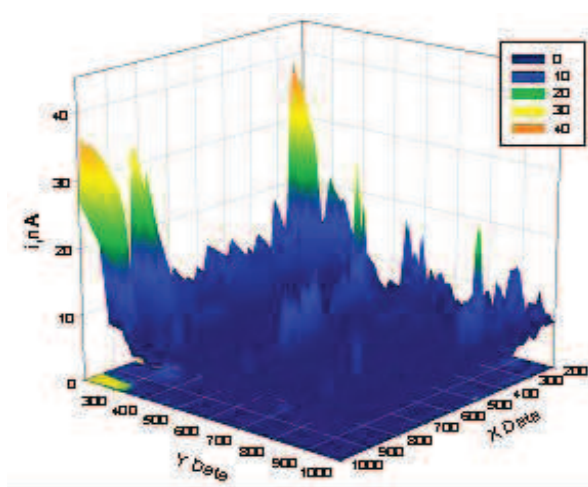


Figura 2.36.- Imagen de SECM sobre la superficie de Al/Al₂O₃/Ppy ox

2.6.2.4. Bicapas: Organosilanos/Ppyox: Al/Al₂O₃/S1/Ppyox

La curva de aproximación del UME sobre la bicapa de la figura 2.37, muestra un comportamiento aproximación positiva, es decir, que la superficie es conductora como sucede en el caso de tener solo la capa de polipirrol electrodepositada (figura 2.36). Esto indica que el polipirrol provoca un aumento de corriente en la punta. La figura 2.38 muestra el mapa de la superficie, donde existen algunas heterogeneidades, pero en

general, es más homogéneo que cuando el polipirrol es depositado directamente sobre el electrodo de aluminio.

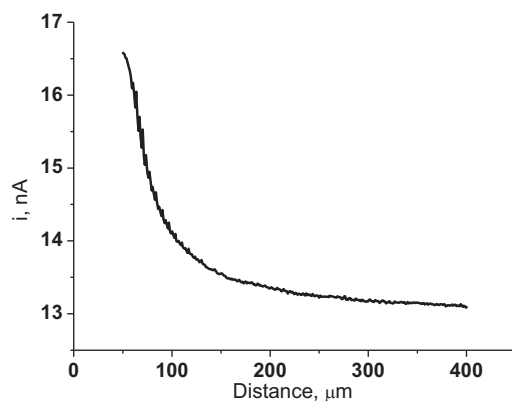


Figura 2.37. - Curva de aproximación del Ume sobre la superficie de Al/Al₂O₃/S1/Ppy ox

Esto confirma lo observado en la micrografía 2.20, donde la morfología es muy compacta, sugiriendo menos poros en la superficie, que actúen como sitios activos para la corrosión.

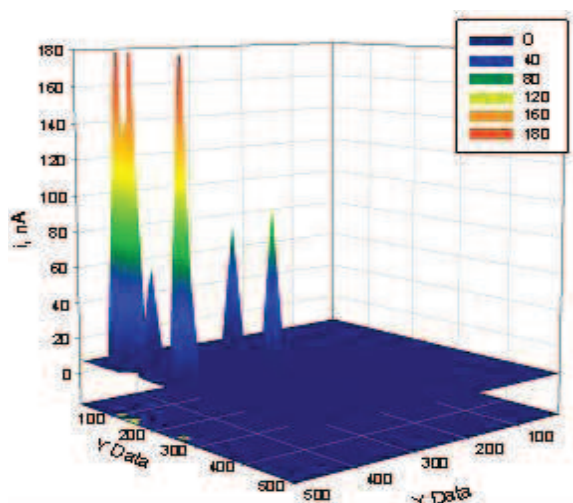


Figura 2.38. - Imagen de SECM sobre la superficie de Al/Al₂O₃/S1/Ppy ox

2.6.2.5. Bicapa: Ppy/organosilanos: Al/Al₂O₃ /Ppyox/S1

La curva de aproximación (fig 2.39) a simple vista, se observa como una regeneración negativa, ya que la corriente disminuye al acercarse a la superficie, sin

embargo, justo antes de decrecer, la corriente sufre un ligero aumento que podría deberse a algún granulo de Ppy sin cubrir cerca del área de escaneo. En la imagen de SECM (fig 2.40), presenta una base homogénea con las presencia de picos, o barras bien definidos, lo que indica la presencia de gránulos en la superficie.

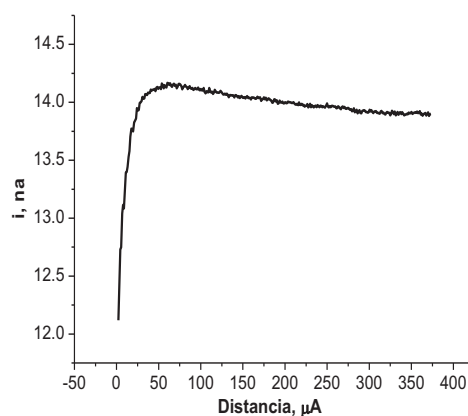


Figura 2.39. - Curva de aproximación del Ume sobre la superficie de Al/Al₂O₃/Ppy ox/S1

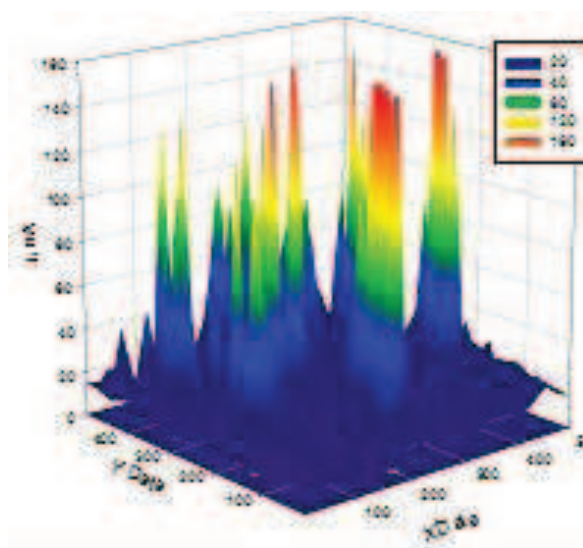


Figura 2.40.- Imagen de SECM sobre la superficie de Al/Al₂O₃/Ppy ox/S1

Después de estudiar los diferentes recubrimientos por separado, se muestra que el polipirrol muestra un comportamiento conductor mientras que los organosilanos de aislante. Se observa que al utilizar una bicapa, combinando las propiedades del polipirrol y el organosilano, obtenemos recubrimientos más homogéneos. Las bicapas

formadas entre el organosilano (S1) y el polipirrol formado en medio oxálico (Ppyox) presentan las superficies más compactas y homogéneas, pudiendo estas actuar como una buena capa barrera en medios fuertemente corrosivos.

2.7 Conclusiones

- Para poder obtener un buen recubrimiento con organosilanos es necesaria la formación de una capa de óxido, para asegurar el anclaje de estos en la superficie.
- El organosilano con mejores propiedades de anclaje es el de la cadena más corta, el propiltrimetoxisilano, pues permite el crecimiento del polipirrol de manera homogénea y compacta, así como en una menor cantidad de ciclos de barrido que el sustrato sin ningún organosilano.
- Ambas bicapas Al/Ppy/Silano y Al/S1/Ppy presentan morfologías compactas y homogéneas y menos porosas que el polipirrol o los organosilanos solos..
- Los experimentos realizados en el microscopio electroquímico nos muestran que el polipirrol muestra un comportamiento conductor mientras que los organosilanos de aislante.

2.8 Bibliografía

1. Prolongo, SG. Rosario G, _Ureña A. J. adhes sci technol, vol 20, 5, 457, 2006
2. Arenas M.A., González Bajos L., Damborenea J.J., Ocón P., Progress in Organic Coatings, 1 (2008) 79-86
3. Zhu D, van Ooij WJ (2002) J Adhesion Sci Technol 16:1235
4. Van Ooij WJ, Palanivel V, Zhu D (2003) Prog Org Coat 27:384
5. Woo H, Reucroft PJ, Jacob RJ (1993) J Adhesion Sci Technol 7:681
6. Pancholi A, Stoleu VG, Kell CD (2007) Nanotechnology 18:5607
7. Ono S, Saito M, Asoh H (2005) Electrochim Acta 51:827
8. Mazhar AA, Ei-Taib Heakal F, Awad KhM (1991) J Mat Sci 26:3707
9. O'Sullivan J.P., Wood G.C., Pro Roy Soc. A317, 511, 1970

- ¹⁰. Bailey G., Wood G.C. *Trans. Inst. Metal Finish*, 52, 187, 1974
11. Minford, J.D. *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.* 1982, 47, 189-193
- ¹². Poole, P. and Watts, J.F. *Int. J. Adhes. Adhes.* 1985, 5, 33-39
13. Campestrini P., Van Westing E.P.M., De Wit J.H.W., *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2553–2571
14. Subramanian V, van Ooij WJ. *Surface Engineering* 1999; 15: 168.
15. Lunder O., Walmsley J.C., Mack P., Nisancioglu K., *Corrosion Science* 47 (2005) 1604–1624
16. Frignani, A.; Zucchi, F.; Trabanelli, G.; G. V. Orassi, G.V. *Corr. Sci.* 2006, 48, 2258.
17. Rohwerder M., Michalik A. *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1300–1313;
18. Biallozor S., Kupniewska A., *Synthetic Metals* 155 (2005) 443–449
19. Saidman S.B., Quinzani O.V., *Electrochim. Acta* 50 (2004) 127
20. Saidman S.B., Bessone J.B., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 521 (2002) 87–94
21. Jakobs RCM, Janssen LJJ, Barendrecht E (1985) *Electrochim Acta* 30:1433
22. Naoi K, Takeda M, Kanno H, Sakakura M, Shimada A (2000) *Electrochim Acta* 45:3413
23. Hülser P, Beck F (1990) *J Appl Electrochem* 20:596
24. Van Ooij WJ, Zhu D, Stacy M, Seth A, Mugada T, Gandhi J, Puomi P (2005) *Tsinghua Sci and Technol* 10:639
25. Plueddemann, E.P. *Silane Coupling Agents*, 2nd edn. Plenum, New York, NY 1991
26. Xia L. and McCreery R., *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3696 (1999)
27. Lytle F. W. *corrosion science*, 37:319, 1995
28. G. Lu, J. S. Cooper, P. J. McGinn, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 5172 – 5181
29. Quinton J. , Thomsen L. and Dastoor P. *Surface and interface analysis*, vol. 25, (1997)

CAPITULO III

Estudio de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos de polipirrol y silanos sobre aluminio

3.0 Introducción

En este capítulo se estudian las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos sintetizados en el capítulo 2, por diferentes técnicas: la primera técnica que se aborda es el estudio por curvas de polarización, para conocer las velocidades y potenciales de corrosión y así obtener las resistencias de polarización. Otra técnica que se utiliza es la obtención de curvas de variación de potencial a circuito abierto en función del tiempo, para saber la estabilidad del recubrimiento en un medio corrosivo. La técnica de impedancia electroquímica, permite conocer el mecanismo de corrosión y los estudios de exposición en cámara salina, ponen en evidencia el comportamiento de los recubrimientos en un medio de corrosión acelerada (atmósfera saturada de iones cloruro), para su posterior análisis con SEM y curvas de polarización. La voltametría de disco rotatorio, revela la influencia de oxígeno en la estabilidad de los recubrimientos.

3.1 Curvas potenciodinámicas

Se realizaron curvas de polarización (a campo alto y campo bajo) en NaCl al 3 % para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los diferentes recubrimientos, obteniendo de estas curvas los valores de las pendientes de Tafel, E_{CORR} , i_{CORR} , y R_p . Las ecuaciones y metodología empleada para el cálculo de cada uno de estos parámetros son descritos en el anexo 1.

3.1.1 Sección experimental

Los electrodos de trabajo fueron las placas previamente modificadas con los diferentes recubrimientos. El área expuesta en todos los experimentos fue de 2 cm^2 . Como contraelectrodo se utilizó una celda de acero inoxidable y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. Se utilizó una solución de NaCl al 3% como electrolito soporte. Las medidas electroquímicas se realizaron en un PAR VerSat o en un potenciostato AutoPG UAM.

3.1.1.1 Campo alto

Las curvas de polarización se realizaron desde el potencial a circuito abierto, como potencial inicial, hasta un potencial +1 o -1 V más positivo o negativo dependiendo del barrido, anódico ó catódico, a una velocidad de 2 mV/s. Los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) fueron calculados en la intersección de las ramas anódica y catódica. En base de estos valores, se calculó la resistencia a la polarización (R_p).

En algunos casos se modificó el pH del medio, pH de 2, acidificado con ácido clorhídrico, y pH de 12, ajustando el pH con hidróxido de sodio.

3.1.1.2 Campo bajo

Para las medidas a campo bajo se realizó el barrido de potencial en un intervalo de $\pm 30 \text{ mV}$ a partir del potencial a circuito abierto a una velocidad de 2 mV/s. A partir de la representación de la corriente frente al potencial, de las pendientes y se obtuvieron los valores de resistencia a la polarización (R_p) y de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}).

3.1.2. Resultados

3.1.2.1 Campo alto

La figura 3.1 muestra las curvas de polarización realizadas para el aluminio con una capa de óxido (curva 1) y para los tres silanos (S1 curva 2, S2 curva 3 y S3 curva

4) adsorbidos sobre la capa de óxido de aluminio. La presencia de organosilanos sobre la superficie de aluminio, desplaza el potencial de corrosión de -800 mV vs Ag/AgCl (curva 1) a -600 mV (curva 2, 3, 4), indicando un cierto carácter protector de estos depósitos. Sin embargo, la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión son similares en el caso de los tres organosilanos. Otro hecho importante es la disminución, tanto de la corriente anódica, como catódica del proceso en presencia de los organosilanos. El proceso anódico o de corrosión es debido a la oxidación del aluminio y una disminución en la corriente indica una menor oxidación del metal, por tanto el organosilano minimiza el proceso de corrosión. Por otro lado, se observa también una disminución de la corriente catódica debida a la reducción de O_2 disuelto, por lo tanto, la disminución en corriente indica una protección catódica del metal en presencia del silano. La forma de las curvas, tanto anódica, como catódica son similares a las del metal, lo que indica que el organosilano no afecta a los procesos redox que ocurren sobre el mismo. Esto se explica por la inactividad electroquímica de los organosilanos, lo que hace que actúen únicamente como una barrera inactiva entre el metal y el electrolito.

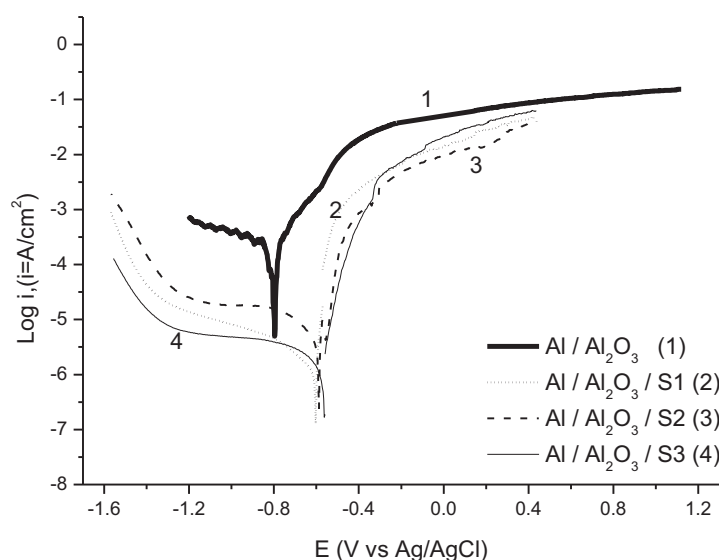


Figura 3.1.- Curvas de polarización, a campo alto de 1) Al/Al₂O₃ 2) S1, 3) S2 y 4) S4 $v=2$ mV/s, en medio de NaCl 3%.

La figura 3.2 representa las curvas de polarización de los recubrimientos obtenidos con polipirrol en medio de ácido nítrico, así como las bicapas obtenidas entre éste y el S1. La curva 2, correspondiente al recubrimiento con polipirrol, tiene un

desplazamiento a valores más nobles de potencial y una disminución notable en la velocidad de corrosión, con respecto al aluminio (curva 1) mostrando un excelente grado de protección. Sin embargo ambas bicapas (curva 3 y 4) presentan también una clara disminución en la velocidad de corrosión acompañadas de un desplazamiento a valores más nobles de E_{corr} (0.2 V). La bicapa S1/Ppy_{HNO3} (curva 3), presenta un potencial de corrosión de casi 900 mV más positivos, con respecto al aluminio lijado, confirmando su excelente comportamiento protector.

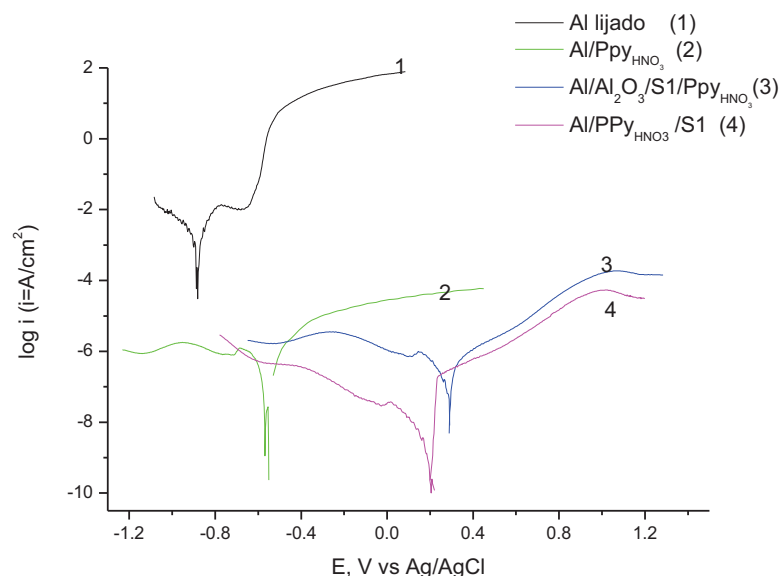


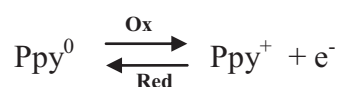
Figura 3.2.- Curvas de polarización de 1) aluminio lijado, 2) Al/Ppy_{HNO3}, 3) Al/Al₂O₃/S1/Ppy_{HNO3} y 4) Al/Al₂O₃/Ppy_{HNO3}/S1 a $v=2\text{mV/s}$, en medio de NaCl 3%.

En la tabla 3.1 se muestran los valores de los parámetros deducidos de las curvas de la figura 3.2. Cuando el electrodo es recubierto con polipirrol la velocidad de corrosión (i_{corr}) disminuye 2 órdenes de magnitud con respecto al aluminio lijado. Estas velocidades son menores cuando el electrodo es recubierto con una bicapa obteniendo un valor de 1×10^{-5} para la bicapa S1/Ppy_{HNO3} y de 1×10^{-6} para Ppy_{HNO3}/S1. Lo cual nos indica que aunque las propiedades redox del polipirrol ayudan a proteger al sustrato, el comportamiento anticorrosivo mejora al combinarlo con las propiedades tipo barrera que aporta el organosilano. Cuando el aluminio es recubierto, el potencial de corrosión se desplaza hacia potenciales más nobles, obteniendo valores hasta 800 mV más positivos cuando es recubierto con las bicapas. Se observa que el valor de resistencia de polarización (R_p) en el caso del organosilano es mayor que el obtenido

para su base Al/Al₂O₃. Para las bicapas S1/Ppy_{HNO3} y Ppy_{HNO3}/S1 los valores de Rp son 2 y 4 órdenes de magnitud mayores que para el caso del aluminio sin ningún tipo de tratamiento, lo cual comprueba su comportamiento como barrera, es decir las bicapas como se observo en las micrografías de estas en el capítulo 2 son muy homogéneas y compactas y esto evita el paso de la solución hacia el sustrato. Además de las propiedades redox del polipirrol, el cual, previene la ruptura de la capa pasiva, regenerándola, esto es lo que marca la diferencia entre una pintura y un polímero conductor.

El comportamiento anterior se explica, pues al realizar las curvas de polarización, se llevan a cabo las siguientes reacciones:

Procesos Anódicos :



Proceso Catódico



Es decir en el proceso anódico cuando se encuentra presente el polipirrol este es el que se oxida evitando la oxidación del metal, además de que en su presencia las corrientes son pequeñas indicando que solo la oxidación de este tiene lugar y no la oxidación del metal. En el proceso catódico, referente a la reducción de oxígeno, los valores son pequeños, sugiriendo que se lleva a cabo una protección catódica en presencia de las bicapas.

Las unidades de mdd (miligramos decímetro cuadrado día) se utilizan cuando existe una corrosión generalizada, por lo que es una referencia de cuanto se degradan los electrodos. Los valores más pequeños de estas velocidades se observan para las bicapas , teniendo 2 órdenes de magnitud menor que para el caso del aluminio lijado.

Tabla 3.1.- Parámetros obtenidos de la representaciones de Tafel de sustratos de aluminio y Ppy en medio nítrico.

muestras	icorr , mA	Ecorr, mV	Rp Ω /cm2	mdd
Al lijado	6.31E-02	-648.7	7.11E+02	5.08E+01
Al lij /Ppy HNO ₃	1.67E-04	-563	1.11E+05	1.34E-01
Al/Al ₂ O ₃ /S1	2.40E-03	-680	1.20E+04	1.93E+00
Al/Al ₂ O ₃ /S1/PpyHNO ₃	8.53E-05	296.5	2.75E+05	6.87E-02
Al/PpyHNO ₃ /S1	1.60E-06	207	1.48E+07	1.29E-03

Se analizaron también las curvas de polarización de los electrodo de aluminio recubiertas con polipirrol electrodepositado en medio de ácido oxálico (figura 3.3). La curva del S1 (curva 2) muestra un decrecimiento en el valor de icorr (2 órdenes) y un desplazamientos de 200mV hacia valores más positivos con respecto al Al/Al₂O₃ (curva 1). El polipirrol (curva 3) presenta valores más positivos en el potencial de corrosión, alrededor de 400 mV, con respecto al aluminio. Las bicapas, curva 4 y 5, presentan una forma muy similar en su rama anódica, explicado por la inactividad electroquímica de los organosilanos, (barrera inactiva entre el metal y el electrolito). En esta rama se observa una disminución en la corriente indicando una menor oxidación del metal, por otro lado, se observa también una disminución de la corriente catódica debida a la reducción de O₂ disuelto, comprobando una protección catódica del metal en presencia del organosilano y el polipirrol, confirmando así que la combinación de las propiedades de ambos recubrimientos actúan mejor, que cada uno por separado. Esto se confirma con los valores de los parámetros obtenidos de las representaciones de Tafel de estas curvas, mostradas en la tabla 3.2.

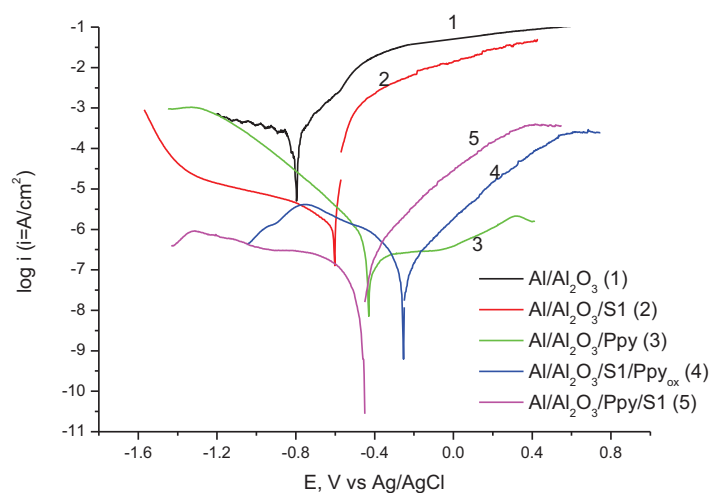


Figura 3.3.- Curvas de polarización de 1) Al/Al₂O₃, 2) Al/Al₂O₃/S1, 3) Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}, 4) Al/Al₂O₃/S1/Ppy_{ox} y 5) Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}/S1 a $v=2\text{mV/s}$, en medio de NaCl 3%.

Las resistencias de polarización obtenidas con el recubrimiento de polipirrol son tres órdenes de magnitud mayor, que el aluminio recubierto con una capa de óxido. Esta resistencia aumenta con la combinación del organosilano y el polipirrol, donde aumenta 3 órdenes para la bicapa Al/Al₂O₃/S1/Ppy_{ox} y 4 órdenes para la bicapa Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}/S1 con respecto al Al/Al₂O₃. Estos valores son similares a los obtenidos con el polipirrol obtenido en medio de ácido nítrico. Lo que confirma que el comportamiento anticorrosivo, debido a las propiedades redox del polímero se ven mejoradas con las propiedades barrera del organosilano.

Si observamos las micrografías obtenidas en el capítulo 2, confirman este comportamiento barrera, pues se observan depósitos compactos y homogéneos que evitan el paso de iones agresivos hacia el aluminio.

Para el caso de los valores de mdd obtenidos para las bicapas, existe también una diferencia de casi 5 órdenes de magnitud menores con respecto al óxido formado sobre el aluminio. Esto comprueba que las bicapas presentan un buen comportamiento anticorrosivo.

Tabla 3.2.- Parámetros obtenidos de la representación de Tafel de sustratos de aluminio y Ppy en medio de ácido oxálico.

muestras	icorr , mA	Ecorr, mV	Rp Ω/cm^2	mdd
Al/Al ₂ O ₃	2.26E-01	-798.8	2.83E+02	1.82E+02
Al/Al ₂ O ₃ /S1	2.40E-03	-680	1.20E+04	1.93E+00
Al/Al ₂ O ₃ /Ppy _{ox}	1.02E-04	-450	2.66E+05	8.25E-02
Al/Al ₂ O ₃ /S1/Ppy _{ox}	3.29E-05	-286.1	9.34E+05	2.65E-02
Al/Ppy _{ox} /S1	9.80E-06	-465.6	1.46E+06	7.90E-03

Se cromatizaron piezas de aluminio usando dos diferentes pretratamientos del sustrato, (formación de la capa de óxido con ácido oxálico, pretratamiento 2 o con hidróxido de sodio, pretratamiento 3) antes de la exposición a diferentes tiempos en la disolución de Alodine. Se realizaron curvas de polarización de estas 6 piezas. La tabla 3.3 presenta los resultados del estudio, en donde se observa que cuando se utiliza el pretratamiento 2, se observa una disminución de 4 órdenes en los valores de icorr con respecto al Al/Al₂O₃ (de 2.26×10^{-1} a 9×10^{-5}). Al utilizar el pretratamiento 3, los electrodos recubiertos solo disminuyen un orden con respecto al electrodo base. Los potenciales de corrosión para ambos grupos (pretratamiento 2 y 3) se desplazan casi 200 mV hacia potenciales más nobles con respecto a los electrodos base (Al/Al₂O₃ y Al_{NaOH}).

Para el pretratamiento 2, los valores de Rp para 1 y 3 minutos son 3 órdenes de magnitud mayores que el electrodo base (2.8×10^2 a 4.07×10^5) y solo un orden mayor para ambos tiempos con el pretratamiento 3 con respecto a su base (5×10^3 a 2.4×10^4).

Tabla 3.3.- Parámetros obtenidos de la representación de Tafel de sustratos de aluminio cromados en NaCl al 3%.

Aluminio cromatizado	icorr , mA	Ecorr, mV	Rp Ω/cm^2	mdd
Al /Al ₂ O ₃	2.26E-01	-798.8	2.83E+02	1.82E+02
Al /Al ₂ O ₃ 1 min	1.31E-04	-602	4.78E+05	1.05E-01
Al /Al ₂ O ₃ 3 min	9.02E-05	-572.1	1.05E+05	7.26E-02
Al NaOH	9.75E-03	-716.8	5.07E+03	7.86E+00
Al NaOH 1 min	3.56E-04	-583.5	2.36E+04	2.87E-01
Al NaOH 3 min	2.12E-04	-560.3	4.28E+04	1.71E-01

El cromatizado se utiliza en un amplio rango de metales, incluyendo el aluminio. Este provee de una buena protección anticorrosiva además de funcionar como autoreparadores, es decir pueden reparar pequeñas áreas dañadas química o mecánicamente. El autoreparado se produce con especies solubles de Cr(VI) localizadas en la superficie externa de la capa óxido/hidróxido formada mayormente por Cr(III) hidratado. Cuando entra en contacto con el electrolito, el Cr(VI) es liberado en la disolución y transportado a las áreas dañadas donde reduce y precipita para formar una barrera insoluble de hidróxido de Cr(III), evitando la corrosión del aluminio [1].

Resumiendo y comparando los valores de i_{corr} de algunas bicapas y el cromatizado, se observa que este último, muestra un buen comportamiento anticorrosivo (velocidades pequeñas de corrosión), pero los valores obtenidos con las bicapas entre el polipirrol y el organosilano (tabla 3.1 y 3.2) muestran velocidades de corrosión más pequeñas con respecto al aluminio, y un desplazamiento hacia potenciales más nobles que los valores obtenidos con los electrodos cromatizados. En la tabla 3.4 se observa que los valores de i_{corr} obtenidos para las bicapas, Al/Al₂O₃/S1/Ppyox y Al/Al₂O₃/Ppyox/S1 son más pequeños que el obtenido para la el aluminio cromatizado (de 9.8×10^{-6} a 9×10^{-5}).

El comportamiento del cromatizado es muy similar al del polipirrol, este forma una capa de óxido de cromo, la cual se va regenerando evitando la corrosión de aluminio y el polímero debido a sus propiedades redox, previene la ruptura de la capa pasiva, regenerándola. Pero al sumarle al polímero las propiedades barrera del organosilano, incrementa las propiedades anticorrosivas de este, mejorando incluso las del cromatizado, el inhibidor más utilizado industrialmente.

Tabla 3.4.- Tabla comparativa de valores de i_{corr} de recubrimientos sobre Al.

	i_{corr} , mA
Al/Al ₂ O ₃	2.26×10^{-1}
Al/Al ₂ O ₃ /S1/Ppyox	3.3×10^{-5}
Al/Al ₂ O ₃ /Ppyox/S1	9.8×10^{-6}
Al/Al ₂ O ₃ /Cr _{3min}	9.02×10^{-5}

3.1.2.1.1 Variación de pH del medio en las curvas de polarización

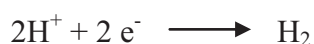
En base a los resultados obtenidos se eligió la combinación S1 y Ppy_{ox} para realizar un estudio variando el pH de la solución, con el fin de conocer el comportamiento de los recubrimientos en un medio ácido y en uno básico.

En la tabla 3.5 se muestran los valores obtenidos a pH 2 y 12. Al trabajar a un pH ácido (pH=2) , los valores de *i*_{corr} no varían mucho a los obtenidos en medio neutro, por lo tanto no varían los valores de *R*_p y mdd. Se observa un cambio en los valores de potencial de corrosión para el electrodo de aluminio donde se desplaza casi 1000 mV hacia valores más negativos, comprobándose la corrosión del aluminio a este pH, llevándose a cabo las siguientes reacciones:

Proceso Anódico



Proceso Catódico



Cuando se recubre con las bicapas los potenciales no varían mucho con respecto a los obtenidos en medio neutro, demostrando su buen comportamiento anticorrosivo en medio ácido, las corrientes son pequeñas, lo que indica que la oxidación del aluminio no se lleva a cabo debido a la presencia del polipirrol y del organosilano. En soluciones ácidas el Ppy se oxida y se reduce más fácilmente.

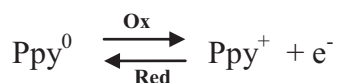


Tabla 3.5.- Parámetros obtenidos de la representación de Tafel de sustratos de aluminio y Ppy en medio de ácido oxálico en NaCl al 3% a pH = 2 y pH = 12

muestra	<i>i</i> _{corr} , mA	<i>E</i> _{corr} , mV	<i>R</i> _p Ω/cm2	mdd
pH 2				
Al	1.02E-01	-1883.8	2.34E+02	8.25E+01
Al/Al ₂ O ₃ /S1/Ppy _{ox}	1.18E-05	-385.5	1.27E+06	9.54E-03
Al/Al ₂ O ₃ /Ppy _{ox} /S1	4.48E-06	-299	2.55E+06	3.61E-03
pH 12				
Al	7.13E-01	-1397.6	3.60E+01	5.74E+02
Al/Al ₂ O ₃ /S1/Ppy _{ox}	1.63E-05	-212.1	1.20E+05	1.31E-02
Al/Al ₂ O ₃ /Ppy _{ox} /S1	1.02E-05	-373.6	2.48E+06	8.24E-03

En las curvas de polarización realizadas a pH básico (pH=12), el electrodo de aluminio se desplaza 500 mV hacia potenciales más negativos, llevándose a cabo las siguientes reacciones:

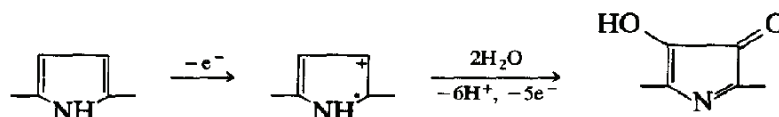
Proceso Anódico:



Proceso Catódico



Los valores de i_{corr} para todos los electrodos tienen el mismo orden de magnitud que los valores obtenidos a pH neutro. Aunque ambas bicapas se mantienen en potenciales más nobles que el aluminio, la bicapa con el polipirrol en la superficie S1/Ppyox presenta un valor de 150 mV más positivo que la otra bicapa, por lo que se podría pensar que el polipirrol en medios básicos se compacta y protege mejor. La conductividad del polipirrol disminuye con el aumento del pH [2], ocurriendo la siguiente reacción,



lo que hace que actúe como mejor capa protectora debido a que es más compacta [3].

Los valores obtenidos de las curvas de Tafel para el aluminio cromatizado en medio ácido (tabla 3.6) muestran un valor de R_p de 1.35×10^4 . Este valor es muy similar al de este mismo sustrato en medio neutro (tabla 3.1), el potencial de corrosión se desplaza 200 mV hacia potenciales más negativos con respecto a los obtenidos en la tabla 2.6, lo que nos indica que el cromatizado en medio ácido pierde sus propiedades anticorrosivas, pues en lugar de disolverse Cr (III) para formar el Cr(VI) para la regeneración de la capa [4,5], ocurre la siguiente reacción:

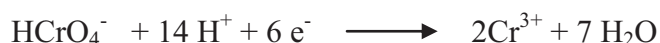
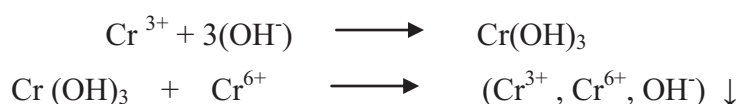


Tabla 3.6.- Parámetros obtenidos de las representación de Tafel de sustratos de aluminio cromados en NaCl al 3% a pH = 2 y pH 12

Al/Cr	icorr , mA	Ecorr, mV	Rp Ω/cm2	mdd
pH 2				
Al NaOH 3 min	8.07E-04	-721.44	1.35E+04	6.50E-01
pH 12				
Al NaOH 3 min	7.35E-02	-1319	3.65E+02	5.92E+01

A un pH básico el valor de E_{CORR} se desplaza hacia potenciales más negativos con respecto al obtenido, tanto a pH neutro, (tabla 2.6) como a pH ácido (tabla 2.9). El valor de R_p disminuye 2 órdenes con respecto al obtenido a pH neutro (tabla 2.6) y si se compara con el aluminio, no existe una diferencia notable, ya que son del mismo orden de magnitud, lo que indicaría la pérdida de las propiedades anticorrosivas del cromatizado, esto debido a que el aumento del pH favorece la conversión de Cr (VI) a Cr (III), ocurriendo las siguientes reacciones [4,5]:



3.1.2.2 Campo bajo

Se realizaron pruebas de polarización lineal a campo bajo, con el fin determinar la velocidad de corrosión sin dañar las muestras significativamente y corroborar los resultados obtenidos en los estudios a campo alto. La figura 3.4 muestra la representación de un barrido de polarización a campo bajo del sustrato Al/Al₂O₃/Ppy_{OX} en NaCl 3%, y su respectivo ajuste. Como se puede observar en el margen de potencial estudiado el comportamiento es lineal, los valores de R_p deducidos de esta representación son muy similares (orden de 1×10^4) a los obtenidos con el método de representación de Tafel.

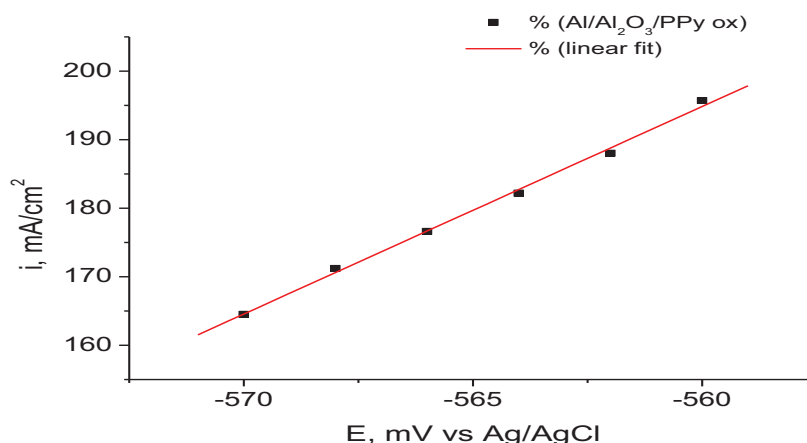


Figura 3.4.- Polarización lineal a campo bajo de una placa de Al/Al₂O₃/PPy_{ox} en NaCl 3%

En la tabla 3.6 se muestran los valores de las pendientes (m) obtenidas por este método. La R_p obtenida para el aluminio (2.30×10^2) es del mismo orden que la obtenida en polarización a campo alto (tabla 2.5), por lo que en este caso no influye si la polarización se hace a campo bajo o alto, indicando que el aluminio se corroe. Los valores de las resistencias obtenidas para el recubrimiento con silano y el del polipirrol se encuentran en valores de un orden 1×10^3 , solo un orden mayor que el aluminio, y sus velocidades de corrosión disminuyen en 2 órdenes, mostrando que protegen al aluminio, el primero debido a sus propiedades tipo barrera y el segundo debido a sus propiedades redox, los cuales disminuyen el proceso de oxidación del metal. Cuando este electrodo es recubierto con las bicapas, se combinan las propiedades protectoras de ambos, obteniendo así, valores de resistencia a la polarización 3 órdenes de magnitud más grandes que los obtenidos para aluminio sin tratar. Estos valores son similares a los obtenidos a campo alto en la tabla 2.5 ($= 1 \times 10^5$). Las velocidades de corrosión de ambas bicapas son muy pequeñas, 3 órdenes más pequeñas que el sustrato de aluminio, es decir inhiben tanto el proceso de oxidación del metal, así como la reducción de oxígeno.

Tabla 3.6.- Parámetros obtenidos de las pendientes obtenidas a campo bajo de sustratos de aluminio y Ppy en medio de ácido oxálico en NaCl al 3% a campo bajo

	$m,$ (A/cm ² /V)	$R_p, \Omega/\text{cm}^2$	$i_{\text{corr}}, \text{mA}$
Al	4.346E-03	2.301E+02	3.714E-04
Al/Al₂O₃/S1	1.087E-04	9.202E+03	9.293E-06
Al/Al₂O₃/Ppy ox	3.210E-04	3.115E+03	2.743E-05
Al/Al₂O₃/Ppy ox/S1	1.109E-05	9.019E+04	9.475E-07
Al/Al₂O₃/S1/Ppy ox	2.212E-06	4.521E+05	1.890E-07

Los valores de R_p a campo alto (tabla 3.1) son muy similares a los obtenidos a campo bajo, por ejemplo para la bicapa Al/Al₂O₃/S1/Ppyox la resistencia obtenida a campo alto es de 9.34×10^5 y para campo bajo 4.5×10^5 . Esto demuestra que cualquiera de los dos métodos pueden ser utilizados para analizar el comportamiento anticorrosivo de estos depósitos. Demostrándose también la reproducibilidad de los valores obtenidos al utilizar dos técnicas diferentes.

3.1.3 Curvas de polarización cíclica

Con el fin de comprobar el desarrollo de la corrosión por picadura se procedió a realizar curvas de polarización cíclica en NaCl al 3%. Los parámetros que definen y evalúan los procesos por picadura son el potencial de picadura (E_{pic}), el potencial de repasivación (E_{pas}), y la carga electroquímica (Q) que provoca la adición de iones, en este caso de iones cloruro.

3.1.3.1 Sección experimental

El potencial de barrido para las curvas de polarización se lleva a cabo en un intervalo entre -1 hasta +1 V a partir del potencial de circuito abierto a una velocidad de 1 mV/s. Se utilizó como electrodo de trabajo la placa de aluminio con el recubrimiento, como contraelectrodo la celda de acero inoxidable y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. Usando como electrolito soporte NaCl al 3%. Se utilizó el polipirrol obtenido en medio de ácido oxálico.

3.1.3.2 Resultados

3.1.3.2.1 Al/Al₂O₃ y Al/Al₂O₃/S1

La figura 3.5 muestra la respuesta de la corriente en función del potencial para el Al/Al₂O₃ (curva 1) y Al/Al₂O₃/S1 (curva 2). Ambas curvas tienen una forma similar. Para el electrodo del aluminio (Al/Al₂O₃) el potencial de picadura (E_{Pic}) se encuentra a un valor de -0.55 y la corriente aumenta hasta un valor de 0.2 A (curva 1). Cuando este electrodo es recubierto con una capa de silano (curva 2), el potencial de picadura se desplaza hacia valores más nobles (-0.46V) y la corriente disminuye aproximadamente a la mitad, mostrando su comportamiento tipo barrera en medio de Cl⁻. En ambos casos el potencial de pasivación E_{Pas} (donde las curvas de los barridos anódicos y catódicos se cruzan) se encuentra en -0.88 V.

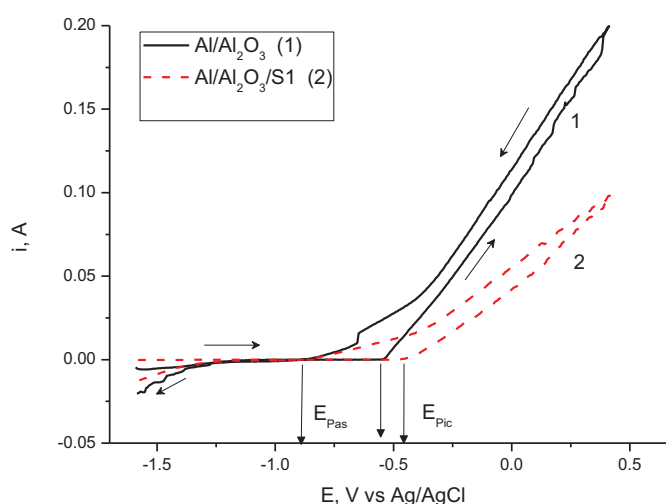


Figura 3.5.- Curvas de polarización cíclica del aluminio, 1) Al/Al₂O₃ y 2) Al/Al₂O₃/S1, en NaCl al 3%. V= 1mV/s.

3.1.3.2.2 Bicapas Al/Al₂O₃/S1/Ppy y Al/Al₂O₃/Ppy/S1

La figura 3.6 muestra las curvas de polarización de las bicapas S1/Ppy ox y Ppy ox/S1. Se observa un cambio en la forma con respecto a las obtenidas en la fig. 3.5. El

potencial de picadura no se observa tan marcado, aunque se puede deducir, que E_{pic} es de -0.5 V. Ambas curvas aumentan hasta un valor de corriente de 0.05 A, que es mucho menor con respecto al valor para Al/Al₂O₃. El potencial de pasivación para la curva S1/Ppy ox se encuentra alrededor de 0.8 V y el de la bicapa Ppy ox/S1 en 0.7 V, demostrando que esta última tiene mejores propiedades anticorrosivas.

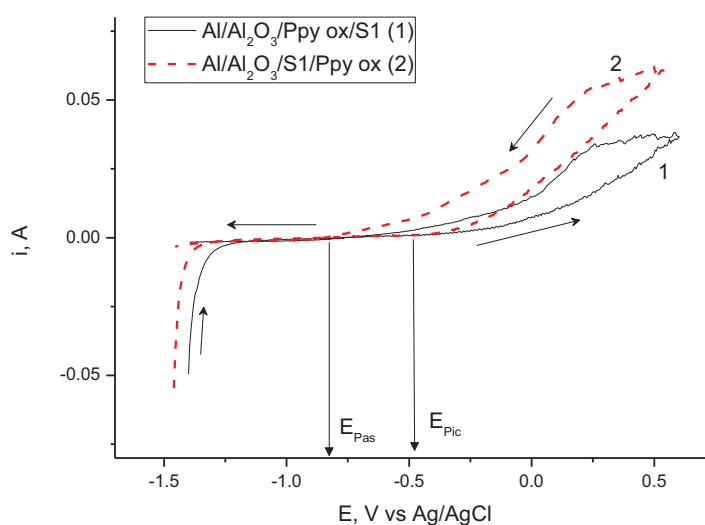


Figura 3.6.- Curvas de polarización de las bicapas 1) Al/Al₂O₃/Ppy ox/S1 y 2) Al/Al₂O₃/S1/Ppy ox, a $v = 1 \text{ mV/S}$ en NaCl al 3%.

En todos los casos la corriente de la curva en el sentido anódico a catódico es mayor, lo que confirma la existencia de un proceso de corrosión del material.

En base a estos estudios, se realizó el cálculo de carga en coulumbios (tabla 3.7), por la integración bajo la curva de densidad de corriente frente al potencial. Se integró en dos partes, el A1 corresponde al área bajo la curva teniendo como límites el E_{pic} y el potencial del límite anódico (de vuelta) y el A2 corresponde al área bajo la curva entre el potencial del límite anódico y E_{pas} . La carga en un proceso se define como los amperios que han pasado por unidad de tiempo.

$$Q = i \times t$$

El valor obtenido para el aluminio recubierto con la capa de óxido es de 0.18 coulombios, lo que nos indica que el material se disuelve en medio de cloruros. Esta carga disminuye al adsorber sobre el aluminio una capa de organosilano (0.088 C) demostrando que protege el sustrato. Por otro lado, se tiene que con la bicapa S1/Ppy ox la carga disminuye cuatro veces con respecto al Al/Al₂O₃ y en la bicapa Ppy ox/S1, la carga es menor, obteniendo un valor de 0.036 C. Esto demuestra que el uso de ambas bicapas disminuye la disolución del sustrato de aluminio, funcionando mejor la bicapa con el silano en la superficie externa. Corroborando de nuevo que la combinación de las propiedades anticorrosivas del Ppy y el S1 protegen de una mejor manera al aluminio que si se utilizan por separado.

Tabla 3.7.- Valores de E_{pic} , E_{pas} y carga (Q) de los diferentes recubrimientos, obtenidos de las curvas de polarización.

	E picadura, V	E pasivación, V	Carga , C
Al/Al₂O₃	-0.54	-0.85	0.1875
Al/Al₂O₃/S1	-0.462	-0.88	0.088
Al/Al₂O₃/S1/Ppy ox	-0.5	-0.8	0.04894
Al/Al₂O₃/Ppy ox/S1	-0.5	-0.7	0.03606

3.2 Curvas de variación de potencial a circuito abierto vs. Tiempo

Se realizó un estudio de la variación del potencial a circuito abierto con el tiempo, con el fin de conocer la vida o la duración de los diferentes recubrimientos en medio de cloruros. Este estudio nos permite conocer la estabilidad del potencial, el cual está relacionado con la estabilidad del depósito.

3.2.1 Sección experimental

Todas las medidas electroquímicas se realizaron en un potenciostato PAR VerSat. Los electrodos de trabajo fueron las placas previamente modificadas con los diferentes recubrimientos. El área expuesta en todos los experimentos fue de 2 cm². Como contraelectrodo se utilizó la misma celda (acero inoxidable) y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl. Se utilizó una solución de NaCl al 3%.

Se utilizó el programa Ecorr, el cual registra la variación de potencial del electrodo en el electrolito utilizado. El tiempo de duración de cada experimento fue de 6 horas.

3.1.2. Resultados

La figura 3.7 muestra los resultados para los electrodos con los recubrimientos de Al_{lij} (curva 1), $Al/Al_2O_3/S1$ (curva 2), $Al/Al_2O_3/S1/Ppy_{HNO_3}$ (curva 3) y $Al_{lij}/Ppy_{HNO_3}/S1$ (curva 4). El potencial del electrodo de aluminio lijado (curva 1) incrementa 0.3 V al inicio de la curva, para después mantenerse estable en un valor de -0.7 V vs Ag/AgCl (3M). Esto es atribuido a la formación de la capa de óxido de Al_2O_3 (que se había eliminado tras el lijado). Una vez que el electrodo queda recubierto totalmente, el potencial se mantiene constante.

Cuando el organosilano es adsorbido sobre la capa de óxido de aluminio (curva 2), el potencial tiene valores un poco más positivos, (-600 V) y éste se mantiene constante durante todo el tiempo de exposición. No existe evidencia de que los silanos tengan actividad electroquímica. Debido a esto, se puede asumir que los recubrimientos a base de silanos actúan como recubrimientos barrera. [7]. Esta barrera separa el medio electrolítico del metal inhibiendo el proceso de corrosión. En contraste, los sustratos con las bicapas Silano/ Ppy_{HNO_3} (curva 3) y Ppy_{HNO_3} /Silano (curva 4) registran valores de potencial muy positivos al inicio del experimento (> 0 V), en ambos casos, el potencial decae a valores más negativos (-500 mV). Esta disminución en el potencial ha sido observada por otros autores y se debe a la estabilización de la bicapa en el medio. [8]. Los valores de potencial alcanzan en ambas bicapas es -0.5 V vs Ag/AgCl (3M), es decir, 200 mV más positivo comparado con el electrodo de aluminio (curva 1) y con el electrodo recubierto solo con el organosilano (curva 2). Estos valores de potencial más positivos nos indican que estas bicapas tienen un mejor comportamiento frente a la corrosión que el sustrato de aluminio, debido a su estabilidad en potenciales más positivos, respecto al material base.

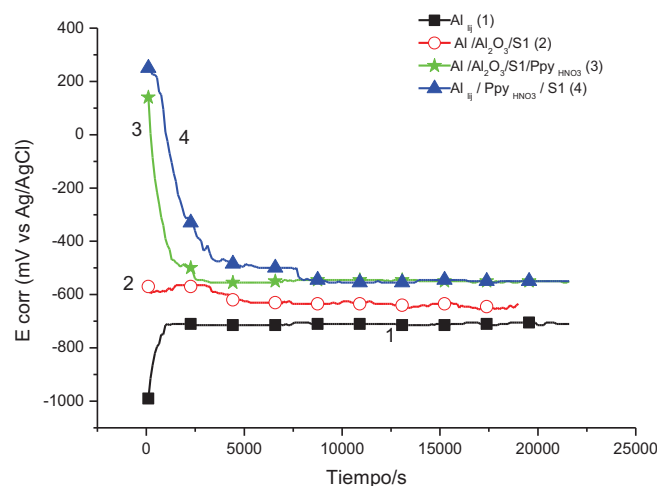


Figura 3.7.- Representación del potencial de circuito abierto vs el tiempo de inmersión en NaCl al 3% de 1) Al_{lij}, 2) Al/Al₂O₃/S1, 3) Al/Al₂O₃/S1/PPy_{HNO3} 4) Al_{lij}/PPy_{HNO3}/S1

En la figura 3.8 se muestran los resultados para los electrodos recubiertos con Al/Al₂O₃, Al/Al₂O₃/PPyox, Al/Al₂O₃/PPyox/S1 y Al/Al₂O₃/S1/PPyox .

La curva 1 correspondiente a Al/Al₂O₃ se inicia a un potencial de -550 mV estabilizándose a -650 mV durante el resto del experimento. Para el recubrimiento con PPy_{ox} (curva 2) se registran un ligero decremento de 100 mV del potencial al inicio del gráfico, para después mantenerse estable en un valor de -590 mV durante todo el tiempo de exposición, 60mV más positivo que la curva 1. Para las bicapas se observa en ambos casos (curva 3 y 4) un potencial de -300 V al inicio de la exposición, en la curva 3 (Al/Al₂O₃/PPyox/S1), el potencial se mantiene alrededor de -300 mV por más de la mitad del tiempo de exposición, para después decrecer hasta un valor de -450 mV (140 mV más positivo que la curva 1). Esta bicapa es la que muestra el mejor comportamiento o más noble frente a la corrosión. En la bicapa, Al/Al₂O₃/S1/PPyox (curva 4), el potencial disminuye después de 1000 segundos hasta mantenerse en un valor alrededor de -560 mV, aproximadamente el mismo valor de las bicapas con PPy_{HNO3} al final del experimento.

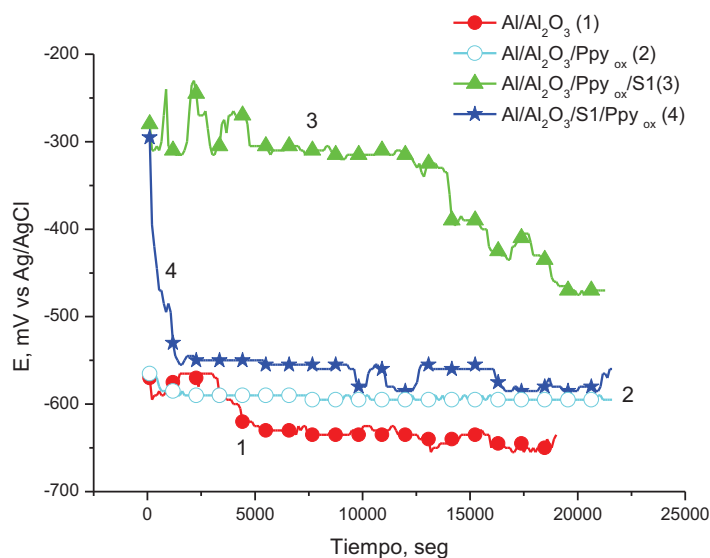


Figura 3.8.- Representación del potencial de circuito abierto vs el tiempo de inmersión en NaCl al 3% de 1) Al₂O₃, 2) Al/Al₂O₃/Ppyox, 3) Al/Al₂O₃/Ppyox/S1 y 4) Al/Al₂O₃/S1/Ppyox

En lo que respecta a los sustratos cromatizados, la figura 3.9, muestran la evolución de potencial a circuito abierto vs tiempo. La curva 1, representa el electrodo de Al/Al₂O₃. El electrodo Al/Al₂O₃/Cr (curva 2), muestra un valor inicial alrededor de -590 mV manteniéndose constante durante casi 10000 seg, después decrece 20 mV para terminar el tiempo de exposición alrededor de -610 mV. Esto indica una diferencia de 150 mV con respecto a Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}/Silano (-450 mV), y de 50 mV con respecto a la bicapa Al/Al₂O₃/S1/Ppyox (-560mV).

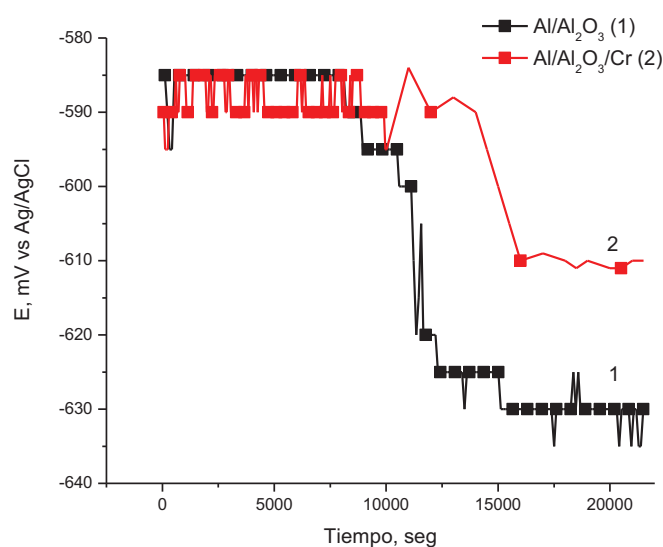


Figura 3.9.- Representación del potencial de circuito abierto vs el tiempo de inmersión en NaCl al 3% de sustratos de 1) Al/Al₂O₃ y 2) Al/Al₂O₃/Cr

Analizando los resultados anteriores las bicapas Al/Al₂O₃/S1/Ppyox y Al/Al₂O₃/Ppyox/S1 muestran los potenciales más nobles y los más estables durante el tiempo de exposición en la solución de NaCl, demostrando otra vez y a través de la medida del potencial a circuito abierto el buen comportamiento anticorrosivo de estas bicapas, incluso mejorando los resultados de los sustratos cromatizados [9-11]

3.3 Disco Rotatorio

El electrodo de disco rotatorio (EDR) es un dispositivo que ayuda a mantener un patrón de flujo muy bien definido; consta de un disco en el extremo de un eje que gira a una velocidad angular controlada. Si la reacción es limitada por la velocidad de transporte de especies hacia la superficie, la distribución de corriente sobre el disco será uniforme y la densidad de corriente promedio en el electrodo puede ser descrita por la ecuación (1) o ecuación de Levich.

$$i_{\text{lim}} = 0,62nFC_b D^{0,67} \nu^{-0,167} \omega^{0,5} \quad (1)$$

Donde:

i_{lim} es la corriente límite,

n es el número de electrones transferidos

F es la constante Faraday

C_b es la concentración de la especie reaccionante,

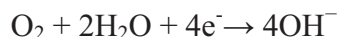
D es el coeficiente de difusión

ν es la viscosidad cinemática

ω es la velocidad angular.

Si el proceso electroquímico está controlado por el transporte de materia, se deduce que la representación gráfica j_L vs $\omega^{0.5}$ es lineal y pasa por el origen. Además se puede comprobar también que la densidad de corriente límites es proporcional a la concentración.

Al realizar el barrido en la dirección catódica pueden ocurrir la siguiente reacción:



Con un buen funcionamiento de los recubrimientos, se prevendrá la reducción del oxígeno ocasionando que la reacción anódica (oxidación del metal) no se lleve a cabo. Al no llegar el oxígeno al aluminio, se reflejara en corrientes más pequeñas.

3.3.1 Sección experimental

Las medidas electroquímicas se realizaron en potencióstato AutoPG UAM. Los electrodos de trabajo fueron las placas previamente modificadas con los diferentes recubrimientos. El área expuesta en todos los experimentos fue de 1.4 cm^2 . Se utilizó una solución de NaCl al 3% con y sin saturar de oxígeno. Se realizaron también experimentos variando la velocidad a 500, 1000, 1500 y 2000 rpm.

3.3.2. Resultados

En la figura 3.10 se muestra el gráfico de la polarización catódica una placa recubierta con silano ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S1}$), en donde se observa que al realizar el experimento en una disolución sin oxígeno (curva 1), la reacción de reducción se lleva a cabo a un potencial de -1.3 V , pero cuando le agregamos oxígeno (curva 2) la corriente catódica aumenta, apareciendo a un potencial más positivo (-0.9 V). Esto confirma que al agregar oxígeno a nuestra disolución y realizar el barrido, existe una reducción de este en el medio.

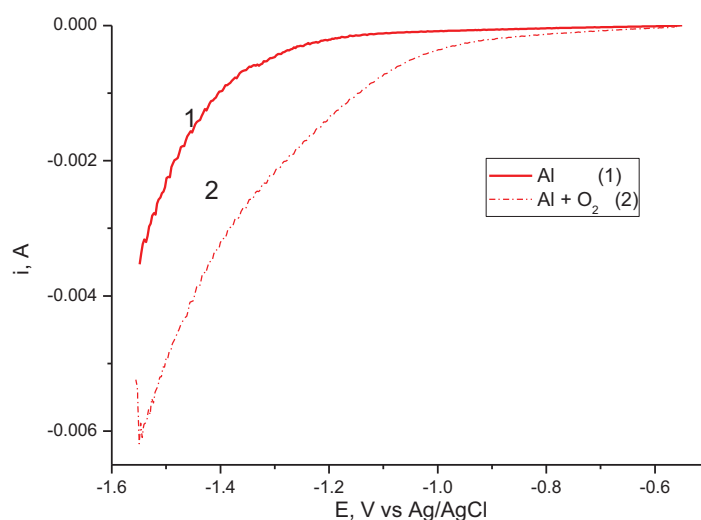


Figura 3.10.- Curvas de polarización catódica a una velocidad de 500 rpm de un electrodo de Al/Al₂O₃/S1 en 1) ausencia y 2) presencia de oxígeno en la disolución.

En la grafica 3.11, se realizó un barrido a una velocidad de 500rpm, observamos para todos los casos, una disminución de la corriente en presencia de oxígeno. En el electrodo Al/Al₂O₃ (curva 1) se observa una disminución de la corriente (a -0.02 A), después de -1.3 V, debido a la reacción catódica.

En los 3 sustratos (curva 2 a 4) donde tenemos la presencia de Ppy se observa un pico debido a la reducción de este. Pero una vez que se ha reducido, se observa que la corriente se mantiene constante en un valor limite, el cual corresponde al valor para la reducción de oxígeno. En todos los casos esta corriente es menor que en el caso del aluminio sin recubrir, por lo que, claramente se inhibe la reacción de reducción del oxígeno.

Demostrando la capacidad protectora de estos recubrimientos, pues en un proceso redox siempre existen dos reacciones, una oxidación y una reducción. Si limitamos la reacción de reducción, en este caso del oxígeno, limitamos también la de oxidación, en nuestro caso del aluminio.

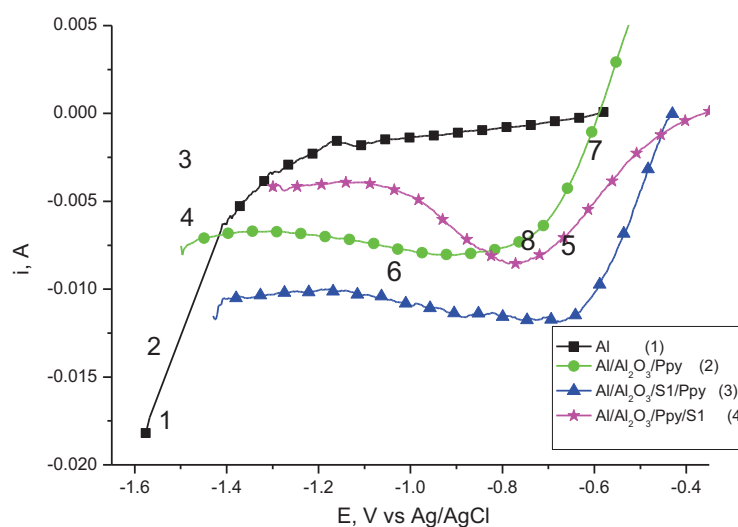


Figura 3.11.- Curvas de polarización catódica de 1) Al, 2) Al/Al₂O₃/Ppy, 3) Al/Al₂O₃/S1/Ppy y 4) Al/Al₂O₃/Ppy/S1 en presencia de oxígeno en la disolución.

3.4 Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El método EIS es una técnica que permite estudiar de un modo más cómodo y más contundente los fenómenos electroquímicos que pudieran presentar los recubrimientos anticorrosivos. Esta técnica aplica corrientes alternas de baja amplitud para obtener un espectro en frecuencia del sustrato en estudio en un determinado medio. El gráfico resultante de las mediciones consiste en un barrido en frecuencia de la impedancia del sustrato o material. La EIS nos da información sobre el mecanismo de corrosión, midiendo la resistencia al paso de corriente, que presenta la interfase entre electrodo y electrolito. Esta técnica se basa en la determinación de un modelo teórico del conjunto electrodo-medio en forma de un circuito electrónico.

Se obtienen los valores del modelo y del ángulo de fase para cada frecuencia. Con estos datos se construyen diagramas de Nyquist y de Bode, los que permiten la interpretación de los resultados.

Por un lado, el diagrama de Bode es una representación de la evolución del módulo y del ángulo de fase con la frecuencia y permite discriminar más fácilmente dos

constantes de tiempo próximas. Una constante de tiempo representa el tiempo que tarda la corriente en disminuir hasta su valor inicial.

El diagrama de Nyquist es el más utilizado y consiste en dibujar la parte imaginaria del módulo, Z'' , en función de su parte real, Z' . La frecuencia no aparece explícitamente.

Con la información proporcionada de ambos gráficos se puede proponer un circuito equivalente, cuyo comportamiento en frecuencia podría interpretar o representar los fenómenos que ocurren cerca del electrodo (figura 3.12), como la resistencia de la solución (R_s), la resistencia a la polarización (R_p) y la capacitancia de la doble capa (C_l), que podrían dar información adicional de los recubrimientos bajo estudio o corroborar los resultados obtenidos con otras técnicas.

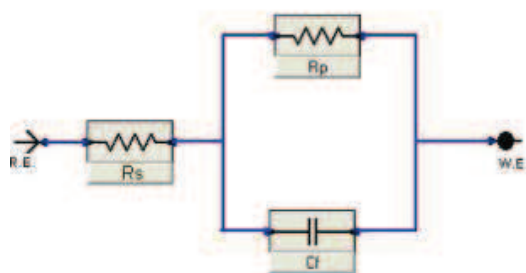


Figura 3.12.- Circuito equivalente para EIS, donde R_s = resistencia de la solución, R_p = resistencia a la polarización y C_l = capacitancia de la doble capa.

Sin embargo, la interpretación de los resultados es compleja. La descripción detallada del principio de esta técnica se encuentra en el Anexo 1.

En esta parte del estudio se pretende calcular los valores de resistencia a la polarización, tanto del recubrimiento, como de la doble capa, para comparar con los obtenidos en las curvas de polarización, así como conocer los valores de difusión de oxígeno.

3.4.1 Sección experimental

Las medidas de impedancia se realizaron en un potenciostato marca AutoLAB 30. El intervalo de frecuencias medido fue de 10^{-2} a 10^5 Hz con una amplitud de ± 10

mV. Se utilizó una celda con un arreglo convencional de tres electrodos, usando una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M), contra el cual todos los potenciales fueron medidos. Los electrodos de trabajo fueron las placas previamente modificadas con los diferentes recubrimientos. El área expuesta en todos los experimentos fue de 2 cm^2 . Se utilizó una solución de NaCl al 3% como electrolito.

Los mediciones se realizaron a diferentes tiempos, 0, 1hr, 1 día – 5 días, 15 días y 21 días. Las placas se conservaron inmersas en una solución fresca de NaCl al 3%, durante todo el tiempo (21 días) de análisis, con el fin de conocer su resistencia a la corrosión en un medio agresivo.

Los electrodos a estudiar son Al/Al₂O₃/S1, Al/Al₂O₃/Ppy ox, Al/Al₂O₃/PpyHNO₃, Al/Al₂O₃/Ppyox/S1, Al/Al₂O₃/PpyHNO₃/S1, Al/Al₂O₃/S1/Ppyox y Al/Al₂O₃/S1/PpyHNO₃.

3.4.2. Resultados

Para describir los resultados de los diagramas obtenidos, se utiliza el circuito eléctrico equivalente que considera dos o tres constantes de tiempo. La línea continua indicada en los respectivos diagramas de impedancia, muestra el ajuste obtenido para todos los casos.

Se utilizó el circuito equivalente de la figura 3.13 para ajustar los valores obtenidos.

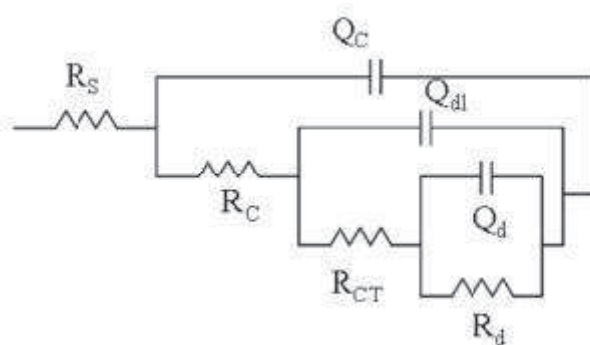


Figura 3.13.- Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los diagramas de EIS.

Donde :

R_s = Resistencia debido a la solución

Q_c y R_c (R_1) = Capacitancia y resistencia debido al recubrimiento

Q_{dl} y R_{ct} (R_2) = Capacitancia de la doble capa y resistencia a la transferencia de carga.

Q_d y R_d (R_3) = describen la respuesta de la impedancia de la difusión de oxígeno molecular

En todas las tablas, los valores de pseudocapacitancia de la película (C_F) y de doble capa (C_{dl}), fueron evaluados utilizando la expresión

$$C = ((Y_o * R)^{(1/n)})/R$$

utilizando los términos $Y_{o,C}$, $Y_{o,dl}$ y n_C , n_{dl} obtenidos de los elementos de fase constante (Q_c y Q_{dl}). [12].

Con estos valores se puede hacer una comparación en el valor de las resistencias para conocer el comportamiento frente a la corrosión de los electrodos estudiados.

3.4.2.1 Al/Al₂O₃/Silanos

En la figura 3.14, se muestra la caracterización electroquímica por EIS de películas de recubrimiento de silanos. Los tiempos de inmersión utilizados en la caracterización son 1, 2, 5 y 15 días. En el diagrama de Nyquist (figura 3.14 A), es posible observar una respuesta de tipo capacitiva (crecimiento tipo parabólico) para los tiempos de 2, 5 y 15 d, mientras que para un tiempo de 1 d, la respuesta es diferente con una tendencia lineal a bajas frecuencias. En estos diagramas observamos que los valores de impedancia son altos ($\approx 2000 \Omega$). Esto podría ser debido, por un lado a la homogeneidad en la formación de las películas de silanos (menos porosidad), mientras que por otro, a que estas podrían ser más estables durante su caracterización. Las características de las películas formadas, depende de las condiciones utilizadas para su preparación.

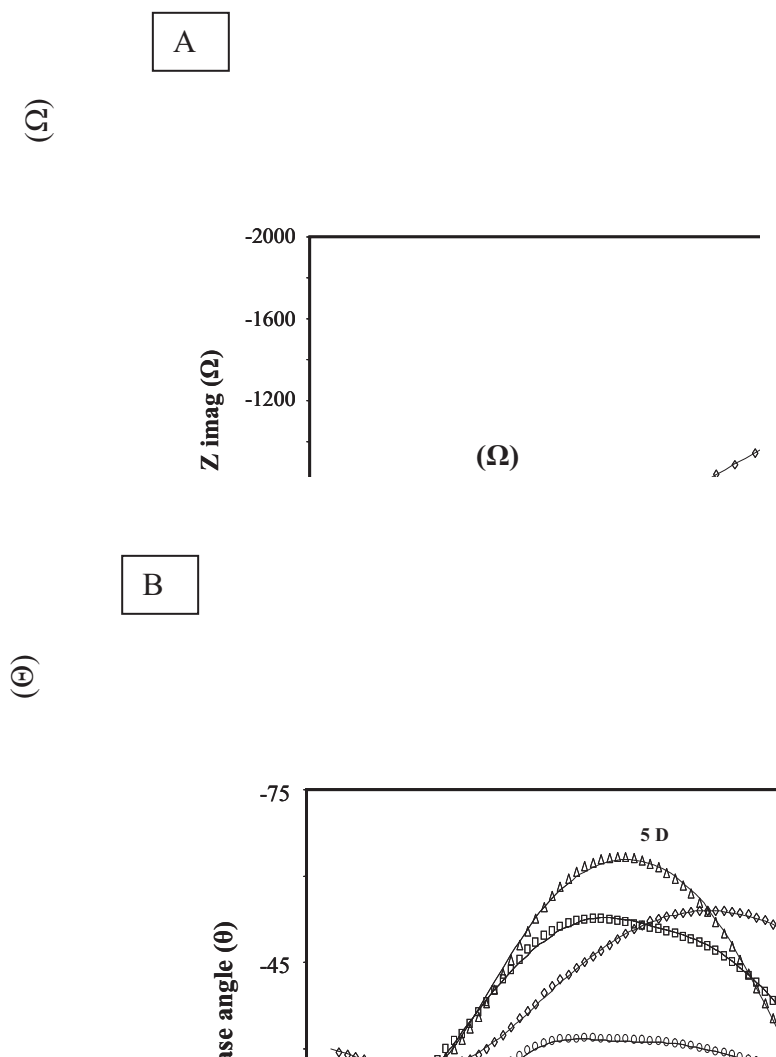


Figura 3.14.- Diagramas típicos de impedancia, A) Nyquist y B) Bode obtenidos en la caracterización de películas de Al/Al₂O₃/Si, a 1,2,5,y 15 días de inmersión en 3 % NaCl.

Los datos más importantes, se obtienen de los diagramas de Bode (figura 3.14 B), ya que para el tiempo inicial (1día) se presenta un efecto capacitivo (comportamiento tipo campana), es decir, un incremento en las magnitudes de impedancia, en la región de altas a frecuencias (> 100 Hz). Para el espectro de 2 d, se observa una disminución en el comportamiento capacitivo, el pico se desplaza a frecuencias entre 1 y 100 Hz, y una posterior modificación a 5 d, donde aumentan los valores de impedancia, en este intervalo de frecuencias. Finalmente, para el caso de 15 d, es posible observar una respuesta completamente diferente a las demás, la curva no alcanza un máximo en los valores de impedancia. Estas variaciones en los diagramas de Bode, podría ser asociadas a modificaciones en el recubrimiento de silanos, en función del tiempo de inmersión del sustrato en el medio corrosivo. Se llevó a cabo el ajuste de

las curvas al circuito equivalente de la figura 3.13 con el programa Boukamp [13]. Los datos obtenidos del mejor ajuste, son mostrados en la Tabla 2.12.

Tabla 3.8.- Valores de los parámetros eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los diagramas de impedancia. Al/Al₂O₃/Silanos

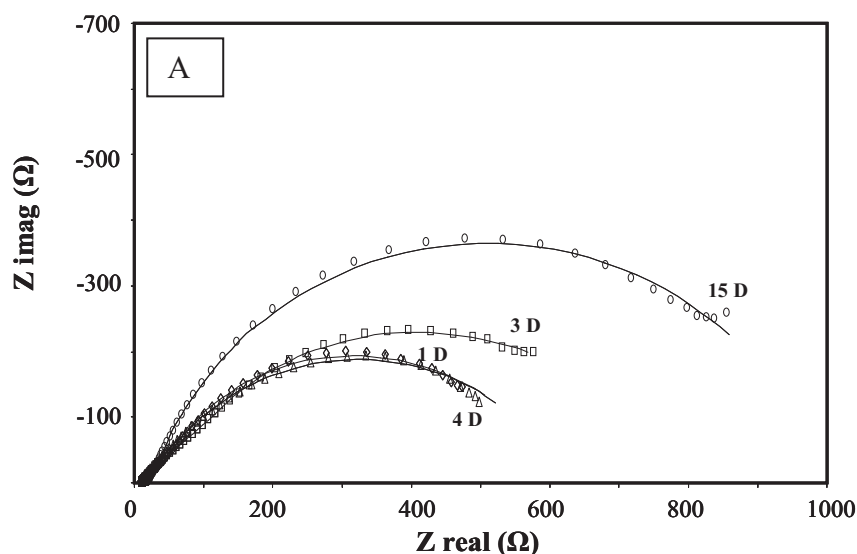
Tiempo	R _s	C _F	R ₁	C _{dl}	R ₂	R ₃
[d]	(Ω)	(μF)	(Ω)	(μF)	(Ω)	(Ω)
1	5.6	3.4	3.8	130.6	1498.4	12049
2	9.9	7.0	2.8	237.2	737.6	1117.1
5	9.0	43.3	7.7	109.3	1295.6	1134.2
15	25.8	3.2	260.5	23.8	1351.6	948.1

En esta Tabla, los valores de R_s, indican una pequeña variación en la conductividad del electrolito (de 5.6 a 25.8 Ω). Los valores de capacitancia de película, muestra un ligero incremento hasta un tiempo de 5 d (36μF) y una disminución de 40 μF para el 15 d. Esta pequeña variación en la capacitancia, podría ser debida a modificaciones en la constante dieléctrica del recubrimiento de silanos, con el tiempo de inmersión en un medio agresivo. Los valores de capacitancia de la doble capa, C_{dl}, (regiones descubiertas), muestra una disminución de 237 a 23 μF. Este hecho podría ser asociado, a una competencia entre la oxidación del aluminio y la formación de zonas descubiertas de silano, lo que influye en los elementos resistivos, por ejemplo, el término resistivo de la película (R₁), cambia de 2.8 hasta 7.7 Ω, para un tiempo de 5 d.

Esto podría ser representativo de una modificación de las propiedades dieléctricas del silano, por la posible formación de óxidos de aluminio. Respecto al proceso de transferencia de carga, R₂ se puede observar que estos valores se encuentran dentro del mismo orden de magnitud (1x10³), excepto para el caso de 2 d. La formación de óxidos de aluminio, favorecen la formación de una superficie heterogénea, que facilita el transporte del oxígeno molecular a través del recubrimiento y/o óxidos de aluminio, lo que se puede corroborar por una pequeña disminución, aproximadamente 200 Ω, en el término resistivo R₃.

3.4.2.2 Al/Al₂O₃/Ppy_{HNO3}

En la figura 3.15 se muestra la caracterización electroquímica por EIS de películas de Polipirrol que han sido sumergidos en un medio 3 % NaCl, a diferentes tiempos de inmersión de 1, 3, 4 y 15 días. En los diagramas de Nyquist, figura 3.15 A, es posible observar una respuesta muy similar a los diferentes tiempos de inmersión, que se puede interpretar como una respuesta de tipo capacitivo. Las diferencias más evidentes en estos diagramas, se presentan en la región de bajas frecuencias (0.1 a 1 Hz) ya que es posible observar un incremento en las magnitudes de impedancia, principalmente para los tiempos de 3 y 15 d, de 700 y 1000 Ω , respectivamente. En los correspondientes diagramas de Bode (figura 3.15 B), es posible identificar cambios importantes en las respuestas electroquímicas. En la región de altas frecuencias (> 100 Hz), se presenta una disminución en los valores de ángulo (de -25 a -10), al incrementar el tiempo. Así como también, variaciones en los máximos de ángulo (-60 hasta -45) de frecuencias intermedias a bajas (10 a 0.1 Hz). Estas variaciones en los diagramas de EIS, podrían ser debidas a modificaciones en el recubrimiento del polipirrol al estar expuesto al medio corrosivo, ya que las magnitudes de impedancia sugieren una condición activa en el proceso de oxidación del aluminio. Estos resultados podrían ser asociados, a una pobre adherencia y estabilidad de estos materiales.



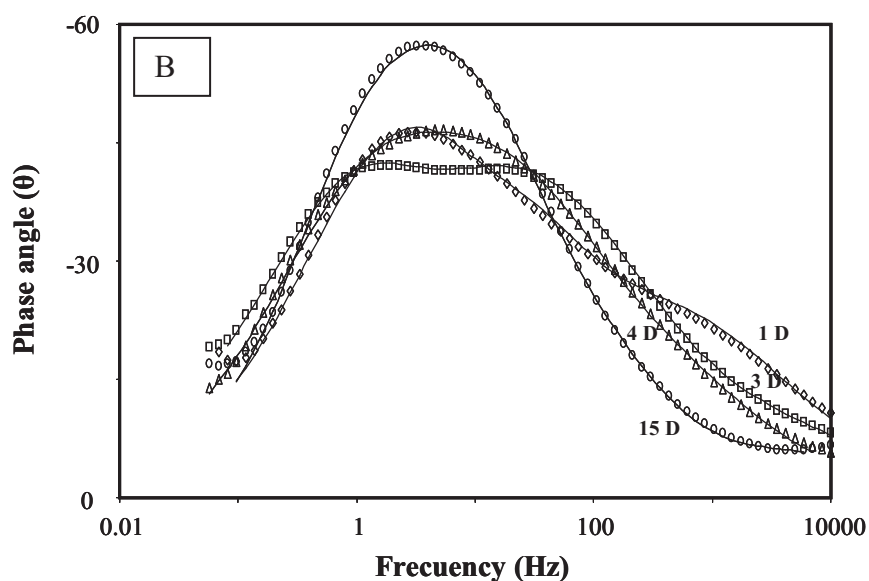


Figura 3.15.- Diagramas típicos de impedancia, A) Nyquist y B) Bode obtenidos en la caracterización de películas de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ppy}_{\text{HNO}_3}$, a 1,2,5,y 15 días de inmersión en 3 % NaCl.

En la tabla 3.9, se puede observar una variación pequeña de la resistencia (R_s) de la solución de 8 a 21.5 Ω , con el tiempo de inmersión. Los valores de capacitancia de la película (C_F), presentan un incremento de 10.3 a 25.5 μF hasta un tiempo de 5 d y una disminución (a 7.1 μF) para un tiempo de 15 d. Esta variación en los valores de capacitancia, podrían ser asociados a modificaciones en las propiedades dieléctricas del polipirrol, el cual fue previamente depositado en el sustrato de Aluminio en un medio de HNO_3 . De estos valores, se puede pensar que existe una disminución en la cobertura del recubrimiento, por una posible interacción con el medio corrosivo. Este hecho no influye de manera notoria, en el parámetro R_1 , ya que la resistividad del polipirrol, presenta variaciones poco significativas. Por otro lado, los valores de capacitancia de la doble capa (C_{dl}), presenta un incremento y una posterior disminución alcanzándose valores del orden de 100 μF , asociada a las zonas descubiertas de polipirrol. Estos valores de capacitancia, podrían ser relacionados al proceso de oxidación del aluminio, favoreciendo la formación de óxidos de naturaleza porosa y con gran actividad. Estos hechos son soportados, por un lado, por la disminución en la resistencia de transferencia de carga (R_2) desde 140 a 31 Ω , al incrementar el tiempo de inmersión del material. Mientras que por otro lado, incrementa el elemento resistivo, asociado a la difusión de oxígeno (R_3), desde un valor de 444 a 943 Ω . Este último es debido, a la formación y

al crecimiento de óxidos de aluminio, que junto con el polipirrol, retardan el proceso de difusión del oxígeno molecular, hasta alcanzar la superficie del sustrato.

Tabla 3.9.- Valores de los parámetros eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los diagramas de impedancia. Al/Al₂O₃/Ppy_{HNO₃}

Tiempo	R _s	C _F	R ₁	C _{dl}	R ₂	R ₃
[d]	(Ω)	(μF)	(Ω)	(μF)	(Ω)	(Ω)
1	8.0	10.3	3.1	91.3	140.2	444.4
3	8.8	18.3	9.6	173.2	290.7	498.9
5	21.5	25.5	8.1	138.3	41.4	586.6
15	16.3	7.1	4.6	96.2	31.2	943.2

3.4.2.3 Al/Al₂O₃/Ppy ox

En la figura 3.16, se muestra la caracterización electroquímica por EIS de películas de Polipirrol obtenidas en ácido oxálico que fueron sumergidos en un medio 3 % NaCl, a tiempos de inmersión de 1, 2, 3 y 28 días. En los diagramas de Nyquist (figura 3.16 A), es posible observar una respuesta electroquímica diferente a los tiempos de inmersión de 1 y 2 d, respecto a los obtenidos para 3 y 28 d. Para los primeros tiempos, se puede observar la presencia de dos semicírculos de tipo capacitivo, mientras que para los segundos, se presenta aparentemente la formación de un solo semicírculo, cuyos espectros son muy similares a los obtenidos para las películas de polipirrol depositados en medio de HNO₃ (Figura 3.15 A). Es importante mencionar, que este recubrimiento presenta magnitudes de impedancia menores, que para las películas de polipirrol depositadas en medio de ácido nítrico (Figura 3.15). Esto puede ser debido, ya sea a la morfología del polímero (estructura y porosidad), así como a la posible modificación del sustrato de aluminio, al ser expuesto a los de medios ácidos nítrico y oxálico, durante la polimerización del pirrol. En los diagramas de Bode (figura 3.16 B), es posible observar cambios importantes, para los tiempos de 1 y 2 d, y que presentan la formación de dos constantes de tiempo, más definidas para 1 d, por los máximos en ángulo a frecuencias aproximadamente a 1000 Hz y a 10 Hz. Sin embargo, para los

tiempos de 3 y 28 d, se observa un cambio en el ancho de la campana en un intervalo de 1000 a 0.1 Hz, cuyo comportamiento sugiere el traslape de dos constantes de tiempo.

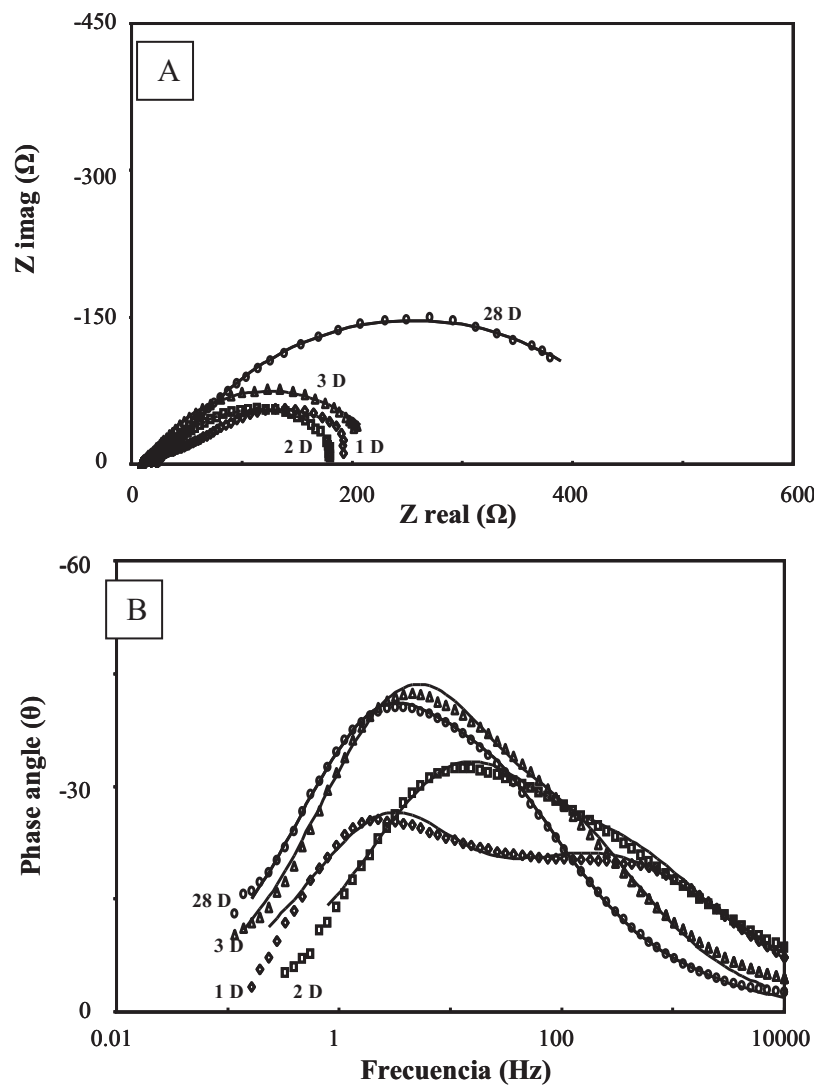


Figura 3.16.- Diagramas típicos de impedancia, A) Nyquist y B) bode, obtenidos en la caracterización de películas de Al/Al₂O₃/Ppy ox, a 1,2,3 y 28 días de inmersión en 3 % NaCl.

La presencia de dos o tres etapas (constantes de tiempo), en el proceso de oxidación del aluminio en presencia de polipirrol, podría ser asociado a cambios en la morfología del polímero sobre el sustrato. A medida que el tiempo de inmersión es mayor, se favorece la formación de un óxido de aluminio, que incrementa las magnitudes de impedancia, para los tiempos de 3 y 28 d. La formación de este óxido, además del polipirrol, modifican el proceso de oxidación del aluminio y genera la presencia de una constante de tiempo adicional. De esta manera, la simulación de los

diagramas de impedancia experimentales para estas condiciones, utilizan circuitos equivalentes que consideran dos y tres arreglos (R-Q).

En la Tabla 3.10, se puede observar una variación en la resistencia de la solución (R_s) de 8 a 23 Ω . Respecto al valor de capacitancia de la película (C_F), se puede observar un incremento de 46.5 μF hasta 114.6 μF para un tiempo de 3 d, y una disminución, a 45 μF , posterior a 28 d. Esta variación, es debido a las modificaciones en la cobertura del recubrimiento, previamente depositado en medio de ácido oxálico y la presencia del óxido ya mencionado. Respecto a la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), es posible observar una disminución (654 a 100 μF) conforme el tiempo es mayor, posiblemente asociado a la disminución en área activa del aluminio. La variación de la resistencia de la película, R_1 , de 64 a 10.7 Ω , esta asociado probablemente a la disminución en la cobertura del polipirrol. Mientras que la resistencia a la transferencia de carga, R_2 , no presenta grandes variaciones. Por otro lado, se puede observar que el elemento resistivo R_3 , muestra un incremento de 137 a 266 Ω través del tiempo, probablemente debido a problemas del transporte del oxígeno molecular a través del óxido y el polipirrol.

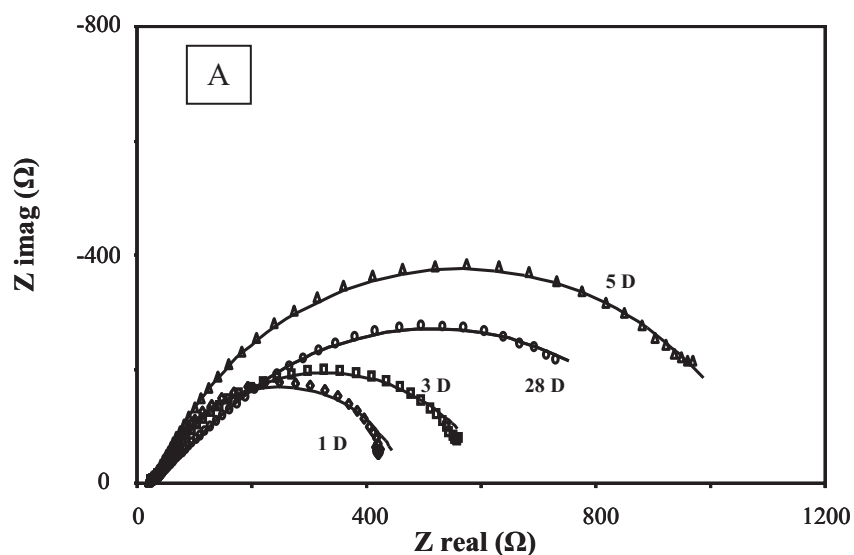
Tabla 3.10.- Valores de los parámetros eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los diagramas de impedancia. Al/Al₂O₃/Ppy ox

Tiempo	R_s	C_F	R_1	C_{dl}	R_2	R_3
[d]	(Ω)	(μF)	(Ω)	(μF)	(Ω)	(Ω)
1	15.6	46.5	63.6	654.7	145.3	
2	12.5	53.0	50.5	125.2	145.9	
3	8.8	114.6	17.5	147.7	63.2	137.0
28	22.7	44.7	10.7	100.0	175.6	266.4

De manera general, la caracterización electroquímica de polipirrol sobre aluminio, indica que el mejor recubrimiento anticorrosivo es el polímero formado en ácido nítrico, ya que mostraron mayores valores de impedancia. Con el fin de conocer mediante esta técnica las características anticorrosivos de las bicapas organosilano/polipirrol y polipirrol/organosilano, se sumergieron estas películas durante los mismos tiempos y se analizaron los espectros de impedancia electroquímica.

3.4.2.4 Al/Al₂O₃/Ppy HNO₃ /silano

En la figura 3.17, se muestra la caracterización electroquímica por EIS de películas de polipirrol formado en ácido nítrico y silanos sumergidos en un medio 3 % NaCl, a tiempos de inmersión de 1, 3, 5 y 28 días. En los diagramas de Nyquist (figura 3.17 A), se presenta una respuesta capacitiva para todos los tiempos de inmersión, alcanzándose un máximo en las magnitudes de impedancia para 5 d; ya que para un tiempo de 28 d, disminuye el diámetro del semicírculo, indicando una pérdida del recubrimiento. Cabe mencionar que el incremento observado en las magnitudes de impedancia, es debido la presencia de los recubrimientos de polipirrol y silano, ya que en la caracterización de polipirrol sintetizado en ácido nítrico (Figura 3.15), los valores de impedancia son ligeramente menores. En los diagramas de Bode (figura 3.17 B), es posible observar un comportamiento muy similar para los tiempos de 1, 3 y 5 d en los cuales se observa un ligero incremento en ángulo a través del tiempo. Para el caso de 28 d, se puede apreciar que la respuesta electroquímica cambia, indicando una modificación en los recubrimientos por el tiempo de inmersión.



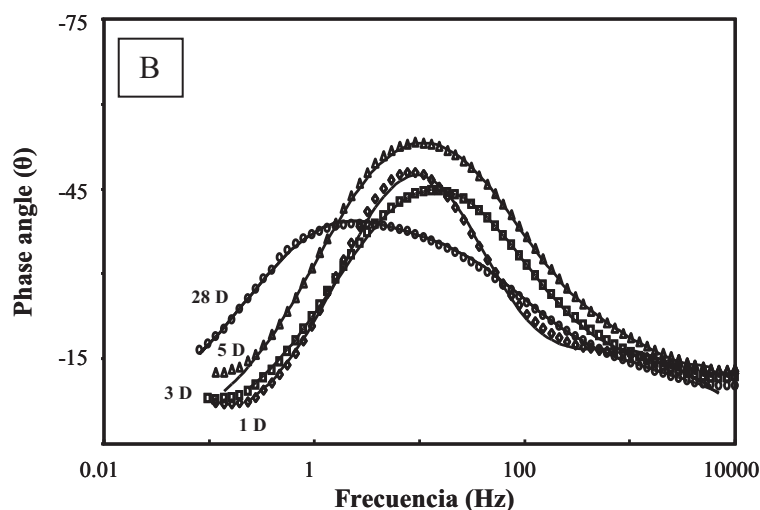


Figura 3.17.- Diagramas típicos de impedancia, Nyquist A) y Bode B) obtenidos en la caracterización de películas de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ppy}_{\text{HNO}_3}/\text{silano}$, a 1,3,5,y 28 días de inmersión en 3 % NaCl.

Para discutir la evolución de estas películas con el tiempo, en la tabla 3.11, se muestran los parámetros después de haber realizado el ajuste de los diagramas de impedancia experimentales, utilizando el circuito de tres constantes de tiempo.

Tabla 3.11.- Valores de los parámetros eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los diagramas de impedancia. $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ppy}_{\text{HNO}_3}/\text{silano}$

Tiempo	R_s	C_F	R_1	C_{dl}	R_2	R_3
[d]	(Ω)	(μF)	(Ω)	(μF)	(Ω)	(Ω)
1	18.0	2.8	14.8	654.7	22.0	404.8
3	10.3	0.2	15.1	125.2	22.4	569.4
5	15.2	1.7	11.2	147.7	26.0	1044.5
28	21.5	7.6	24.3	100.0	372.8	565.6

En esta tabla, se identifica una variación de la resistencia de la solución (R_s) de 10 a 21.5 Ω . La capacitancia de la película (C_F), muestra una disminución al tercer día de inmersión (0.2 μF) del aluminio modificado con la bicapa, así como un incremento (1.7 y 7.6 μF) para los tiempos de 5 y 28 d de inmersión. Esta variación, podría ser asociada a la modificación superficial de estos recubrimientos. El elemento resistivo R_1 ,

muestra valores muy similares (15 a 24 Ω) a los obtenidos en presencia de polipirrol, formados, ya sea en ácido nítrico o en ácido oxálico, como fue mostrado en las tablas 2.13 y 2.14. Esto significa, que la bicapa, es modificada durante la inmersión del aluminio en el medio corrosivo. De igual manera, la disminución de los valores en la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), sugiere un desprendimiento del recubrimiento. Las características porosas de estos recubrimientos, favorecen la permeación de agua y otros iones, que promueven la oxidación del aluminio, modificando las bicapas. Estos hechos, incrementan el valor del elemento R_3 , asociado a la difusión de oxígeno molecular, la cual depende de la porosidad de las películas.

3.4.2.5 Al/Al₂O₃/Ppy ox/silano

En la figura 3.18, se muestra la caracterización electroquímica por EIS de bicapas de Polipirrol formado en ácido oxálico y silano sumergidos en un medio 3 % NaCl, a tiempos de inmersión de 1, 5, 28 y 35 días. En este diagrama de Nyquist (figura 3.18 A), se observa una respuesta capacitiva, para todos los tiempos, con magnitudes de impedancia muy similares a las mostradas en la figura 3.16. En estos diagramas de Nyquist, es posible proponer que el recubrimiento de polipirrol (formado en ácido oxálico) y la película de silanos, no muestra grandes mejoras al proceso de oxidación del aluminio en el medio corrosivo; ya que las magnitudes de impedancia se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. En los correspondientes diagramas de Bode (figura 3.18 B), se puede observar que las respuestas electroquímicas, son muy similares, los valores de ángulo se mantienen constantes (-50), hasta 35 d, demostrando la estabilidad de la bicapa.

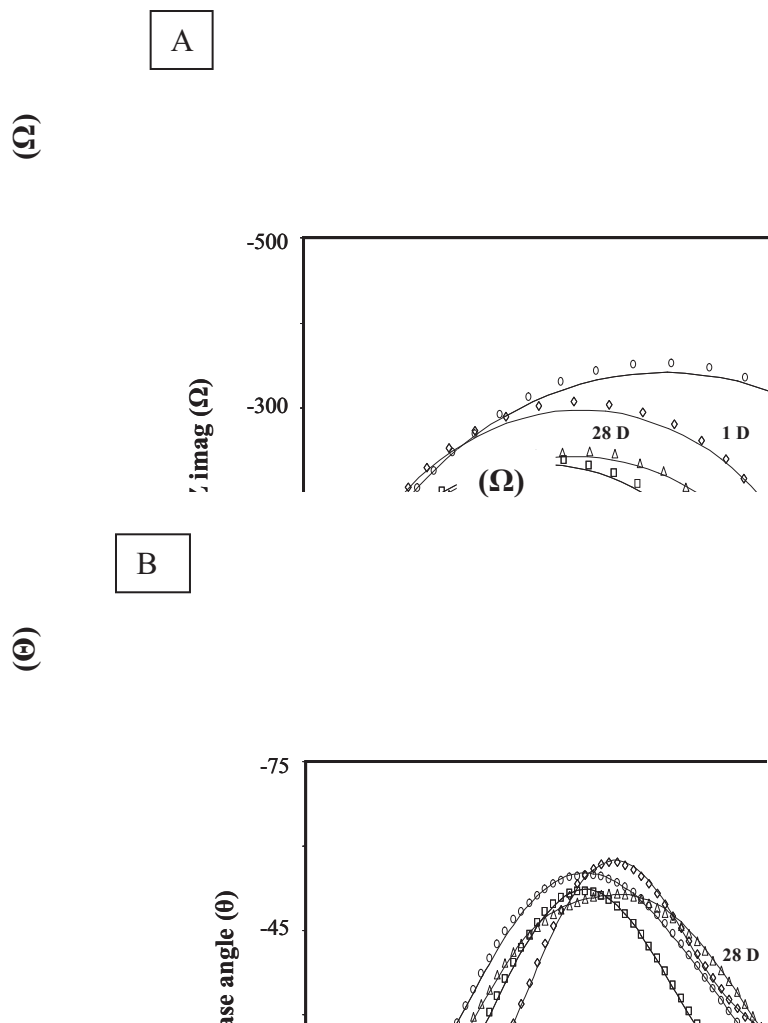


Figura 3.18.- Diagramas típicos de impedancia, A) Nyquist y B) bode, obtenidos en la caracterización de películas de Al/Al₂O₃/Ppy ox /silano, a 1,5,38 y 35 días de inmersión en 3 % NaCl.

En la tabla 3.12, se puede corroborar una modificación mínima (de 0.5Ω), en la concentración del electrolito (R_s), durante el tiempo de inmersión. La variación de los parámetros resistivos R_1 y R_2 , (de 8.9 y de 31Ω) permiten suponer que las bicapas, son porosas, ya que estos valores son pequeños. Además, los valores de la capacitancia de la película (C_F), pone en evidencia los cambios, sobre todo en el recubrimiento de silanos, ya que los valores obtenidos son típicos del Ppy ox. Respecto a la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), los valores (desde 33 hasta $92.3 \mu F$) sugieren cambios en las zonas descubiertas del aluminio, en las cuales se favorece la formación del óxido de aluminio. La sinergia del recubrimiento polímero/silanos y el óxido formado, provocan la formación de una superficie heterogénea, en la cual se hace más difícil la difusión de

oxígeno molecular (R_3), a través de éste, pues hasta el día 28 este valor disminuye de 675 a 262 Ω , para después aumentar hasta un valor de 894 Ω . Cabe mencionar que los valores obtenidos en los parámetros resistivos (R_1 , R_2 y R_3) en la tabla 3.12, son muy similares a los obtenidos para la bicapa en que el polipirrol fue formado en ácido nítrico.

Tabla 3.12.- Valores de los parámetros eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los diagramas de impedancia. Al/Al₂O₃/Ppy ox /silano

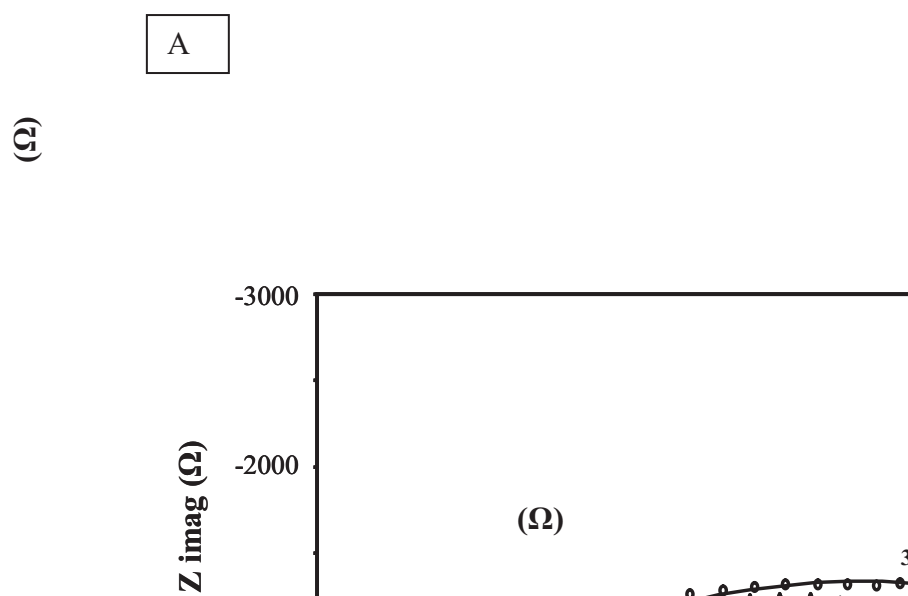
Tiempo	R_s	C_F	R_1	C_{dl}	R_2	R_3
[d]	(Ω)	(μF)	(Ω)	(μF)	(Ω)	(Ω)
1	14	8.6	14.9	33.4	39.3	675.1
5	22.4	169.2	5.2	64.3	24.1	585.1
28	11.4	54.9	14.4	92.3	442.0	261.9
35	14.5	23.3	6.0	74.9	71.6	894.4

Tomando en consideración, las propiedades de los recubrimientos de polipirrol, por separado y/o con silanos, se puede deducir la pobre adherencia del polímero, disminuyendo las propiedades protectoras de la bicapa en la oxidación del aluminio. Debido a que en todos los casos, los valores de impedancia no fueron mayores a 1 k Ω , se abordara la caracterización de otro tipo de bicapa: películas de polipirrol formadas en ácidos nítrico y oxálico, depositados sobre un recubrimiento de Silanos.

3.4.2.6 Al/Al₂O₃/Silano/Ppy_{HNO3}

En la figura 3.19, se muestra la caracterización electroquímica por EIS de películas de silanos - polipirrol formado en medio nítrico en un medio 3 % NaCl, a tiempos de inmersión de 1, 5, 28 y 35 días. Los diagramas de Nyquist (fig. 3.19 A) muestran una respuesta de tipo capacitiva muy similar para los tiempos de 1 y 5 d. Para los tiempos de 28 d y 35 d existe un incremento en las magnitudes de impedancia (4000 Ω). Esto se puede deber a que la película de Ppy se forma electroquímicamente sobre la capa de silano en medio de ácido nítrico y se puede pensar que existen cambios en el recubrimiento de silanos. Esto se confirma al observar que las magnitudes de

impedancia son menores ($< 1000 \Omega$), a las obtenidas cuando se tiene el recubrimiento de silanos, $>1000\Omega$, (figura 3.14 A). Es por esta razón, que el incremento en las magnitudes de impedancia para los tiempos de 28 y 35 d, podrían ser asociadas a la formación de un óxido de aluminio, sobre la superficie descubierta. La formación de éste favorece la formación de una película barrera menos porosa, modificando el proceso de oxidación del aluminio. En los diagramas de Bode (figura 3.19 B), se puede observar que para el tiempo de 1d, la campana se desplaza hacia la región de altas frecuencias (> 100 Hz), para 5 d la impedancia presenta un valor de -45 , mientras que para los tiempos de 28 y 35 d, el ángulo muestra una respuesta muy diferente, entre 1 y 10 Hz, donde disminuye a -35 , asociado a las condiciones superficiales del aluminio a esos tiempos de inmersión. La disminución de los ángulos de fase, en la región de altas frecuencias (> 100 Hz), están relacionadas con la evolución de los recubrimientos de silanos + polipirrol, a través del tiempo de inmersión. Estos cambios en el recubrimiento, influyen en las constantes de tiempo que se observan en los diagramas de ángulo de frecuencias intermedias a bajas (100 a 1 Hz).



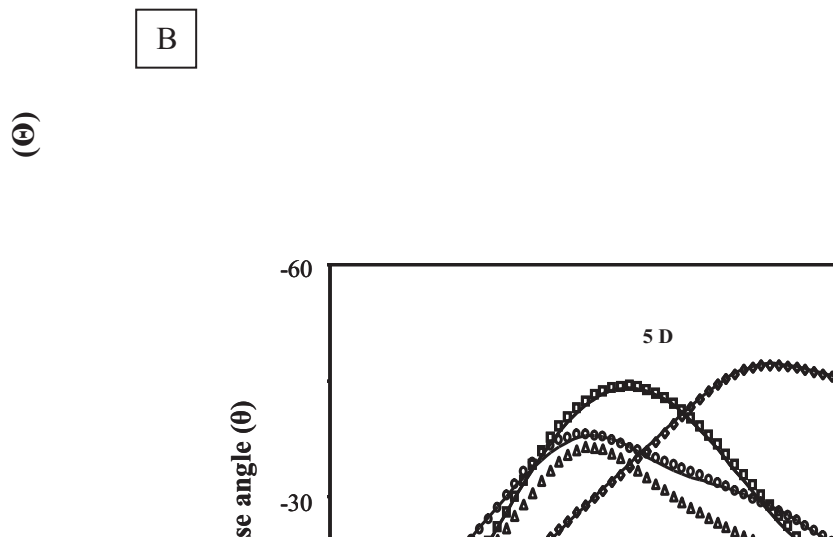


Figura 3.19.- Diagramas típicos de impedancia, A) Nyquist y B) Bode obtenidos en la caracterización de películas de Al/Al₂O₃/Silano/Ppy_{HNO₃}, a 1,5,28 y 35 días de inmersión en 3 % NaCl.

Para describir los diagramas de impedancia, se utiliza el circuito eléctrico que considera la presencia de tres constantes de tiempo. Los datos obtenidos del mejor ajuste, son mostrados en la tabla 3.13. En los valores de resistencia de la solución se observa un incremento de 12 a 134 Ω , entre el 5 y 28 d, sugiriendo un cambio de concentración del electrolito. Los parámetros resistivos, R_1 y R_2 , para el primer día tienen un valor de 140 y 143 Ω , respectivamente, mostrando un buen comportamiento anticorrosivo, que cambia al quinto día (12 y 48 Ω), lo cual permite suponer que las bicapas son porosas. Este valor aumenta para el día 28 a un valor de 638 y 1170 Ω , sugiriendo la formación de una capa de óxido en el aluminio en las partes descubiertas.

Esto se comprueba en los bajos valores de la capacitancia del recubrimiento, C_F , alrededor de los 0.3 μF para el día 35. Con la disminución en los valores de capacitancia de la doble capa, C_{dl} , (desde 800 a 5 μF) se deducen variaciones en el recubrimiento. Se observa un aumento gradual en los valores referentes a la resistencia a la difusión de oxígeno, (R_3) desde 632 a 3623 Ω , corroborando el crecimiento de una capa de óxido, dificultando la difusión de oxígeno molecular.

Tabla 3.13.- Valores de los parámetros eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los diagramas de impedancia. Al/Al₂O₃/Silano/Ppy_{HNO3}

Tiempo	R _s	C _F	R ₁	C _{dl}	R ₂	R ₃
[d]	(Ω)	(μF)	(Ω)	(μF)	(Ω)	(Ω)
1	6.4	30.1	141.2	800.0	143.7	632.8
5	11.9	0.2	11.7	79.7	48.2	726.4
28	134.3	6.4	638.1	14.4	1174.0	3557.0
35	60.5	0.3	104.1	4.7	1843.3	3623.7

3.4.2.7 Al/Al₂O₃/Silano/Ppy_{ox}

En la figura 3.20 se muestra la caracterización electroquímica por EIS de películas de silanos – polipirrol formado en ácido oxálico y sumergidos en un medio 3 % NaCl, a tiempos de inmersión de 1, 3, 21 y 28 días. En la figura 3.20 A, se muestra el diagrama de Nyquist, donde se observa una respuesta de tipo capacitiva muy similar en todos los casos, es decir la formación de un semicírculo definido en todas las curvas, en los cuales se observa un incremento en el diámetro del semicírculo, conforme el tiempo de inmersión es mayor. En estos diagramas es posible observar que las magnitudes de impedancia obtenidas son menores, a las obtenidas en presencia Al/Al₂O₃/silano/Ppy_{HNO3} (figura 3.19 A). La evolución del recubrimiento de Silanos – polipirrol, son reflejados en los diagramas de Bode (figura 3.20 B), donde se presenta la formación de dos constantes de tiempo, para 1 d, con máximos en ángulo a frecuencias aproximadamente a 1000 Hz y a 10 Hz. Para las curvas de 3, 21 y 28 d, disminuyen los valores de ángulo en la región de altas frecuencias (> 100 Hz), y hay una variación, en la región de frecuencias intermedias a bajas (10 a 1 Hz), por un incremento en el ángulo de fase, para los tiempos de 21 y 28 d.

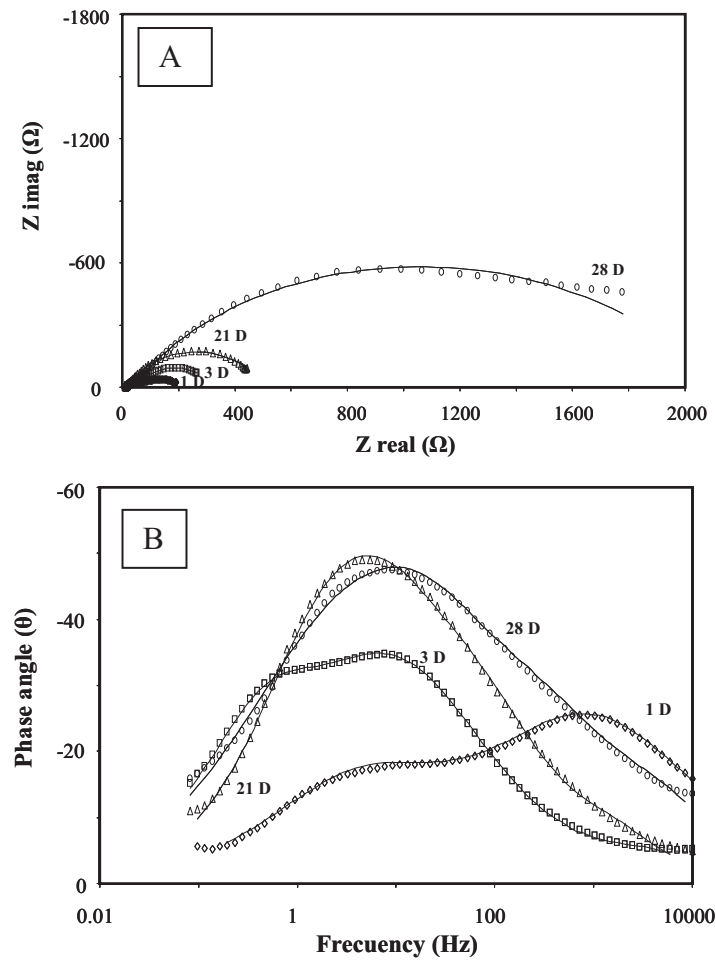


Figura 3.20.- Diagramas típicos de impedancia, A) Nyquist y B) bode obtenidos en la caracterización de películas de Al/Al₂O₃/Silano/Ppy_{ox}, a 1,3,21 y 28 días de inmersión en 3 % NaCl.

Para describir los diagramas de impedancia experimentales, se utiliza el circuito equivalente que considera tres constantes de tiempo. Los valores obtenidos del ajuste, se muestra en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. - Valores de los parámetros eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los diagramas de impedancia. Al/Al₂O₃/Silano/Ppy_{ox}

Tiempo	R _s	C _F	R ₁	C _{dl}	R ₂	R ₃
[d]	(Ω)	(μF)	(Ω)	(μF)	(Ω)	(Ω)
1	13.9	0.7	2.1	10.9	71.4	118.7
3	14.8	14.7	7.3	294.0	194.8	124.7
21	12.9	25	4.7	127.6	62.7	416.1
28	22.0	25	10.3	44.3	282.4	1805.3

Esta tabla, muestra una pequeña variación (14 a 22Ω) en la resistencia de la solución (R_s). La modificación en el recubrimiento de silano/polipirrol, incrementa los valores de capacitancia de la película, C_F , desde 0.7 a $25\ \mu\text{F}$, conforme el tiempo de inmersión es mayor. Esta evolución de la interfase, modifica el área descubierta por el recubrimiento, observándose un incremento, de 10 a $294\ \mu\text{F}$, en la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), hasta un tiempo de 3 d; mientras que a tiempos mayores, estos valores disminuyen, de 294 a $44.3\ \mu\text{F}$, como consecuencia del crecimiento de una capa de óxido de aluminio, en el área descubierta. Estas variaciones en las condiciones superficiales del aluminio, con el tiempo de inmersión, no modifican en gran proporción al elemento resistivo asociado a las películas formadas de silano/polipirrol (R_1). Sin embargo, se presenta un incremento en la resistencia de transferencia de carga (R_2), de 71.4 a $282\ \Omega$, al aumentar el tiempo de inmersión. Respecto al término R_3 , se observa un incremento de $1700\ \Omega$, el cual sugiere una formación heterogénea de silanos- polipirrol y óxido de aluminio, el cual retrasa la difusión del oxígeno molecular.

Realizando una comparación entre los parámetros obtenidos para cada recubrimientos, se observa que los valores más altos de resistencia debida al recubrimiento son los obtenidos por las bicapas $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{silano}/\text{Ppy}_{\text{HNO}_3}$, los cuales sugieren, la estabilidad del recubrimiento, durante el tiempo de exposición (35 días), debido a su homogeneidad y compactación, permitiéndole actuar como una capa barrera. Presenta, además, los valores más pequeños de resistencia a la transferencia de carga. Finalmente el incremento en el elemento resistivo relacionado con la transferencia de oxígeno, sugiere la formación de una capa homogénea.

Los resultados obtenidos por impedancia electroquímica muestran que las bicapas y sobre todo la bicapa $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{silano}/\text{Ppy}_{\text{HNO}_3}$ muestra mejores propiedades anticorrosivos. Para analizar el comportamiento de las diferentes capas generadas sobre aluminio en la presente tesis, se han realizado experimentos en cámara de niebla salina, donde los sustratos son expuestos a una atmosfera de alta salinidad durante un periodo de tiempo de 3 días.

3.5. Estudio de corrosión en cámara de niebla salina

El objetivo de un ensayo acelerado de corrosión es simular en el laboratorio el comportamiento de un material frente a la corrosión en campo. Esto permite, de forma rápida, conocer las propiedades del mismo. Los ensayos de niebla salina son muy utilizados para el estudio de recubrimientos metálicos, pinturas o tratamientos y pretratamientos aplicados como protección contra la corrosión.

Para corroborar las propiedades protectoras de estas capas, se introdujeron las muestras en una cámara salina por 72 hrs. Después de este tiempo se analizaron los sustratos por SEM y polarización lineal, obteniendo los valores de velocidad y potencial de corrosión. Con estos valores se realizará una comparación con los obtenidos en las pruebas de polarización antes de la exposición en la cámara.

3.5.1 Sección experimental

El estudio de corrosión en cámara de niebla salina consiste en exponer los electrodos recubiertos en un ambiente saturado con NaCl al 3% , durante un tiempo de 72 horas. La cámara utilizada es un modelo y marca ...**Falta poner este dato**....que cumple la norma ASTM (American Society for Testing and Materials). Una fotografía de la misma se muestra en la figura 3.21.



Figura 3.21.- Cámara de niebla salina

Los electrodos fueron preparados en las condiciones mencionadas en la sección 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4, y colocados en la cámara salina. Al termino de la prueba (72 hrs) los electrodos se enjuagaron y limpiaron solo con agua tibia ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), para eliminar la mayor cantidad del depósito de NaCl de la superficie.

Se realizaron curvas de polarización, donde, los electrodos de trabajo fueron las placas previamente modificadas con los diferentes recubrimientos. El área expuesta en todos los experimentos fue de 2 cm^2 . Como contraelectrodo se utilizó una celda de acero inoxidable y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. Se utilizó una solución de NaCl al 3% como electrolito soporte.

El potencial de barrido para las curvas de polarización se varió un intervalo entre -1 a 1 V a partir del potencial de circuito abierto (E_{corr}) a una velocidad de 2 mV/s. Se realizó también un análisis SEM de las placas después del tiempo de exposición.

3.5.2 Resultados

En la figura 3.22 se muestra la micrografía de la placa Al/ Al_2O_3 después de 72 h de exposición en la cámara salina. Se observa una corrosión masiva con la existencia en ciertas zonas de picaduras. Esto demuestra que aunque la capa de óxido es estable y protege al aluminio en ciertos medios, en presencia de Cl^- , esta capa no previene la corrosión del metal.

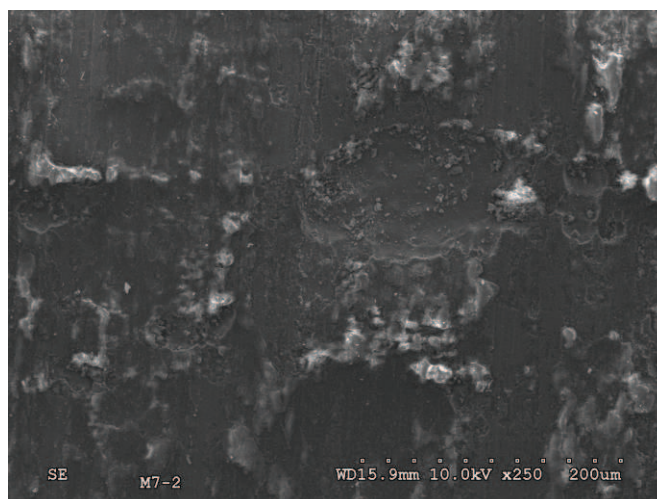


Figura 3.22.- Micrografía de SEM de la capa de Al/ Al_2O_3

La figura 3.23 muestra una micrografía de la placa de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S1}$, en donde se observa que la superficie no sufre deterioro evidente. En algunas zonas se presenta la formación de pequeñas burbujas que muestran un desprendimiento de la capa, dejando zonas descubiertas, causando la formación de pequeñas picaduras. Aunque la placa no muestra el grado de degradación que se observa en el electrodo de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

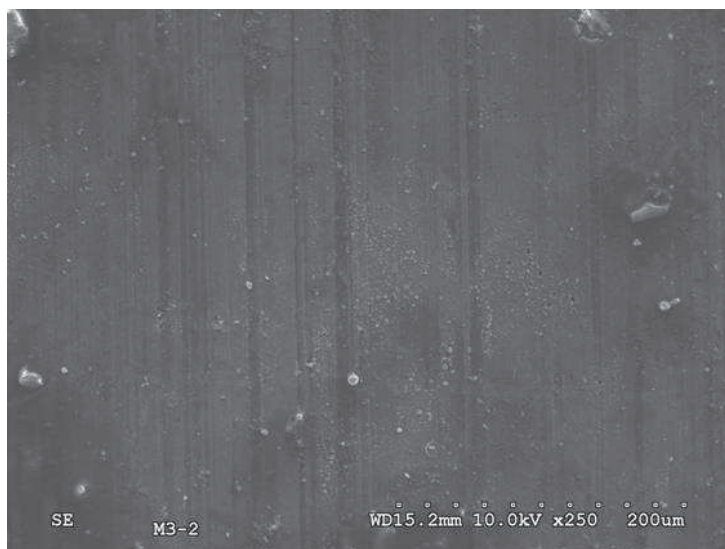


Figura 3.23.- Micrografía de SEM de la capa de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S1}$

El sustrato recubierto con polipirrol ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ppy}_{\text{ox}}$) en la figura 3.24, muestra un depósito granular, compacto, sin ninguna burbuja o levantamiento que nos indique el desprendimiento de esta capa. El depósito se observa desgastado en algunas zonas, sugiriendo que este recubrimiento, no es resistente en un medio con iones cloruro.

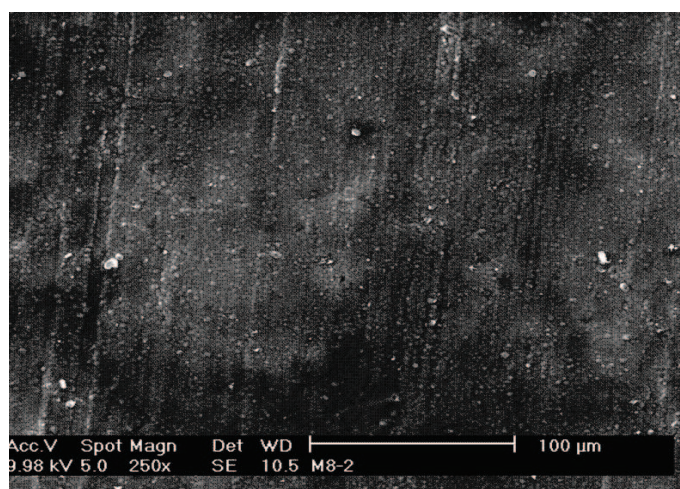


Figura 3.24.- Micrografía de SEM de la capa de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ppy}_{\text{ox}}$

Para la bicapa $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S1}/\text{Ppy}_{\text{ox}}$, el estudio de SEM (figura 3.25), no presenta ningún deterioro en la superficie, como en la figura 2.69, o algún desprendimiento del recubrimiento, como al utilizar el organosilano (figura 3.23). La capa es continua, homogénea y adherente. No se observan picaduras o cambios de coloración, como cuando se electrodepositó el pirrol directamente sobre el óxido de aluminio. Esto confirma las buenas propiedades anticorrosivas de esta bicapa en ambientes muy agresivos, demostrando el buen desempeño de la capa de Ppy sobre silano, debido probablemente a que el S1 favorece el anclaje del polipirrol.

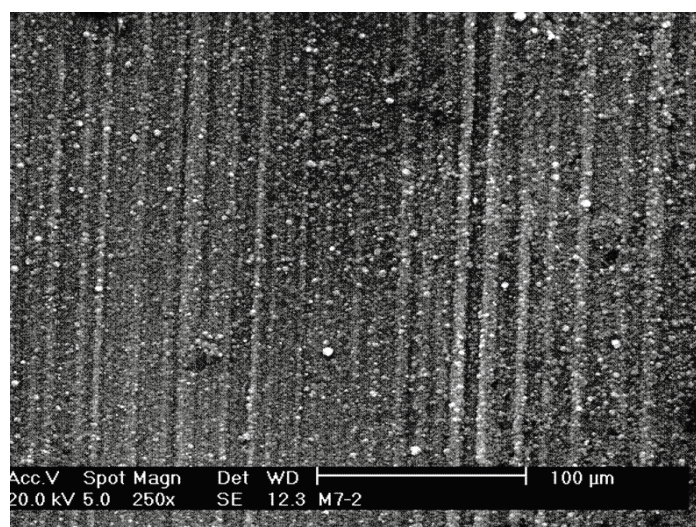


Figura 3.25.- Micrografía de SEM de la capa de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{S1}/\text{Ppy}_{\text{ox}}$

Cuando se aplica el silano sobre el Ppy ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ppy}_{\text{ox}}/\text{S1}$), el estudio de SEM (figura 3.26) presenta fracturas y se desprende. Esto es debido probablemente a que el silano se hidroliza, permitiendo así el paso de iones cloruro.

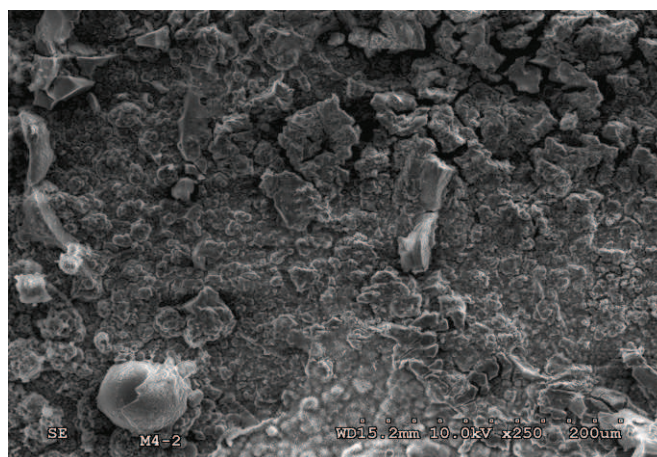


Figura 3.26.- Micrografía de SEM de la capa de $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ppy}_{\text{ox}}/\text{S1}$

La tabla 3.15 muestra una velocidad de corrosión para el electrodo recubierto con la capa de óxido de un valor de 5.37×10^{-3} , esto concuerda con la micrografía 3.22, ya que el aluminio muestra una corrosión masiva en la superficie. El valor de icorr disminuye 2 órdenes de magnitud con respecto al medido antes de la exposición, sugiriendo que la capa de óxido, aunque se deteriora, el aluminio vuelve a pasivarse. Se observa una velocidad del mismo orden de magnitud que el aluminio, al recubrir el electrodo con una capa de silano, indicando, que este se desprende como se observó en la micrografía 3.23, en el área que queda expuesta se forma una capa de oxido, manteniendo los mismos valores de velocidad antes y después de ser expuestos a la cámara. Al recubrir el electrodo de aluminio con polipirrol esta velocidad disminuye en dos órdenes de magnitud (1.6×10^{-5}), mostrando, que aunque este continua sobre la superficie, sufre un desgaste, observándose un desplazamiento de 100 mV a potenciales más negativos después de ser expuesto (de -450 mV a 550 mv). Los valores más pequeños de las velocidades de corrosión para los diferentes recubrimientos estudiados, se obtienen de las bicapas Al/Al₂O₃/S1/Ppy_{ox} y Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}/S1 (1×10^{-6}) confirmando los resultados obtenidos hasta el momento. El potencial se desplaza hacia valores negativos después de la prueba (\approx -200 mV antes de la cámara), pero las velocidades de corrosión se mantienen en el mismo orden antes y después de la prueba. Las resistencias de polarización para las bicapas, un aumento de 3 órdenes de magnitud con respecto al sustrato base, y una disminución a valores 1×10^{-3} en el valor de mdd. Comparando estos valores con las micrografías 3.25 y 3.26, se deduce que la bicapa S1/Ppyox, es la más estable, manteniéndose homogénea y compacta después de la exposición en la cámara. La bicapa Ppyox/S1 (fig. 3.26) se observa deteriorada, por lo que los valores obtenidos sugieren que aunque el silano se hidroliza, el polipirrol gracias a sus propiedades redox, permite que la capa pasiva del aluminio se regenere, evitando así el deterioro de esté y manteniendo bajos valores de velocidad de corrosión.

Tabla 3.15.- Parámetros obtenidos de las representacion de Tafel los recubrimientos sometidos a la cámara de niebla salina.

Aluminio Camara de niebla salina	icorr , mA	Ecorr, mV	Rp Ω/cm^2	mdd	icorr, mA Antes de exposición	Ecorr, mV Antes de exposición
Al/Al ₂ O ₃	5.37E-03	-575	3.50E+03	4.33E+00	2.26E-01	-798.8
Al/Al ₂ O ₃ /S1	1.74E-03	-565	6.19E+03	1.40E+00	2.40E-03	-680
Al/Al ₂ O ₃ /Ppyox	1.62E-05	-550	8.61E+05	1.31E-02	1.02E-04	-450
Al/Al ₂ O ₃ /S1/Ppyox	3.72E-06	-565	3.87E+06	2.99E-03	3.29E-05	-286.1
Al/Ppyox/S1	6.76E-06	-575	2.02E+06	5.45E-03	9.80E-06	-465.6

Estos valores confirman lo observado en las micrografías de SEM, en las cuales, se mostró el desgaste y deterioro para el aluminio recubierto tanto con la capa de óxido, de silano o de polipirrol de manera individual y que la bicapa Al/Al₂O₃/S1/Ppyox, mantiene sus propiedades iniciales, es decir, un recubrimiento compacto, homogéneo y sin desprendimientos después de las 72 h de exposición en la cámara.

3.6 Exposición de especímenes 7 días en NaCl al 3%

Los ensayos de inmersión consisten en sumergir el metal en un medio salino y, después de algún tiempo, estudiar sus propiedades, como su morfología (SEM) o la velocidad de corrosión. Los ensayos de inmersión son generalmente acelerados, es decir, que el medio de inmersión es más agresivo que el medio donde es habitualmente utilizado el metal.

A diferencia de la cámara salina, en donde el electrodo se encontraba en un ambiente de vapor saturado de NaCl, en este estudio el electrodo se encuentra en contacto directo con la solución. Además de que el tiempo de exposición es mayor, de 3 d de exposición en la cámara salina, aumento a 7 días en este estudio.

Los valores de las velocidades de corrosión en estas condiciones se compararán con los obtenidos en otras condiciones.

3.6.1 Sección experimental

Se prepararon los recubrimientos como se ha descrito en otras secciones y se delimita el área de 2 cm² con cinta teflón para asegurar que todas las muestras presentarán la misma área de exposición.

Se colocó cada espécimen en un vaso de precipitados con una disolución de NaCl al 3% tapando con parafilm para evitar evaporación de la disolución. Se dejaron durante 7 días, después de retiraron las muestras, enjuagándolos con abundante agua destilada. Se dejaron secar a temperatura ambiente, para continuar con el análisis de su morfología o con pruebas de polarización, las cuales se realizaron en las mismas condiciones que en la sección 2.11.

3.6.2 Resultados

La figura 3.27 presenta la micrografía SEM de la muestra de aluminio lijado, en donde se observa la formación de picaduras por toda el área analizada, demostrando que el aluminio se deteriora en un medio de cloruros.

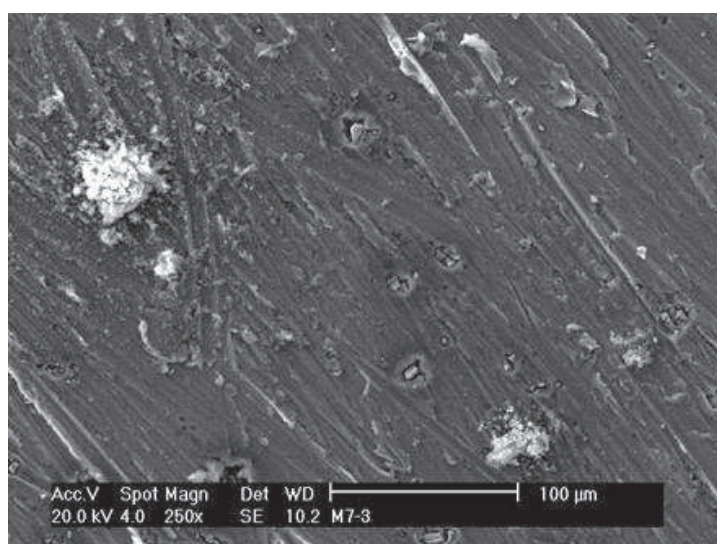


Figura 3.27.- Micrografía de SEM de Aluminio lijado 7 días en NaCl al 3%

Cuando el $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es recubierto con el organosilano S1 (figura 3.28) el estudio de SEM presenta zonas, donde el silano se desprende y se inicia la formación de picaduras. Se observan zonas recubiertas y otras sin recubrir. Este comportamiento ya se había observado en el electrodo expuesto en la cámara salina, sugiriendo que el silano se hidroliza, y desprende de la superficie, permitiendo el paso de iones Cl^- .

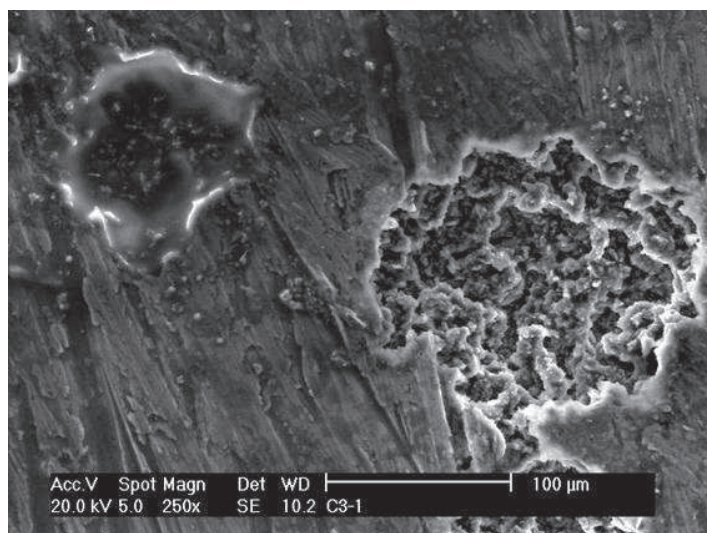


Figura 3.28.- Micrografía de SEM de la capa de Al/Al₂O₃/S1, 7 días en NaCl al 3%

La figura 3.29 presenta la micrografía del recubrimiento Al/Al₂O₃/Ppyox, se observan zonas donde el polímero comienza a desprenderse en forma de pequeñas burbujas o abultamientos. El polímero se deteriora, lo que permite el paso de iones Cl⁻, acelerando, así, el proceso de corrosión.

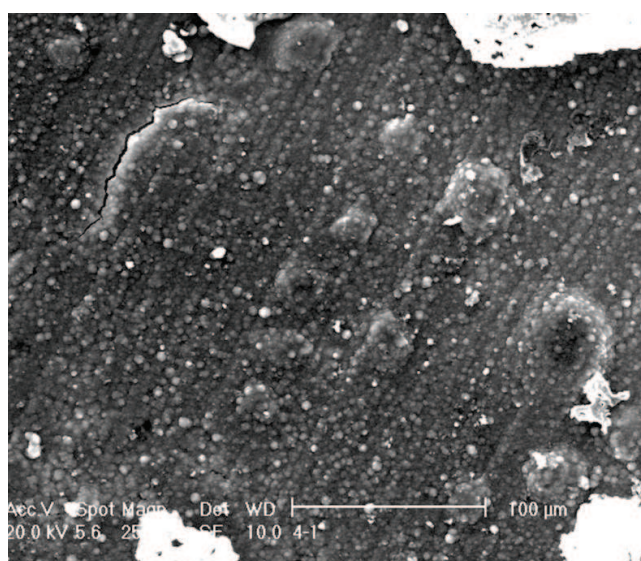


Figura 3.29.- Micrografía de SEM de la capa de Al/Al₂O₃/Ppyox, 7 días en NaCl al 3%

Si se observan las micrografías de las figuras 3.28 y 3.29, se constata un deterioro mayor cuando se utiliza el recubrimiento de silano, las picaduras son más grandes y el área de aluminio expuesta es mayor.

El estudio de SEM de la bicapa Al/Al₂O₃/Ppyox/S1, se presenta en la micrografía de la figura 3.30, en donde se observa el silano un poco degradado, se

observan zonas donde el silano se desprende, sin embargo, no se observan fracturas en el polipirrol.

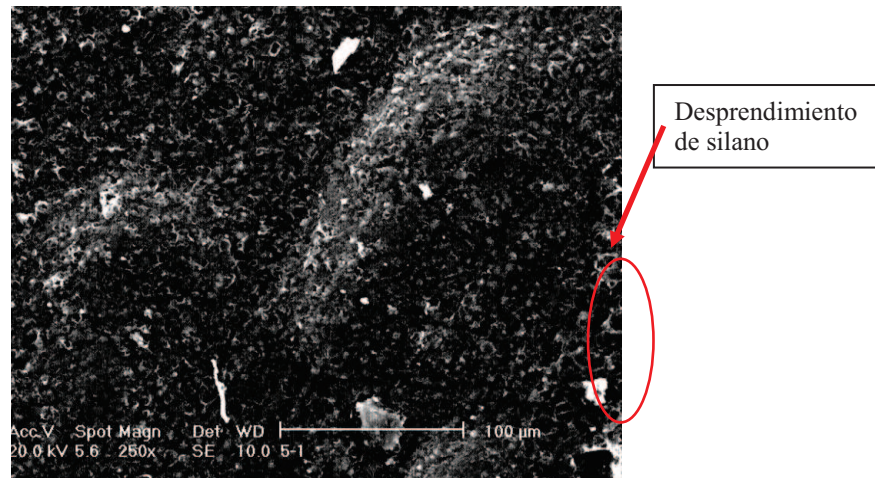


Figura 3.30.- Micrografía de SEM de la capa de Al/Al₂O₃/Ppy_{ox}/S1, 7 días en NaCl al 3%.

La figura 3.31 muestra la micrografía de la bicapa Al/Al₂O₃/S1/Ppy_{ox}. En la superficie no se observan, ni abultamientos, ni fracturas, ni el desprendimiento del recubrimiento. Por lo que este recubrimiento es el más estable de los que se han estudiado.

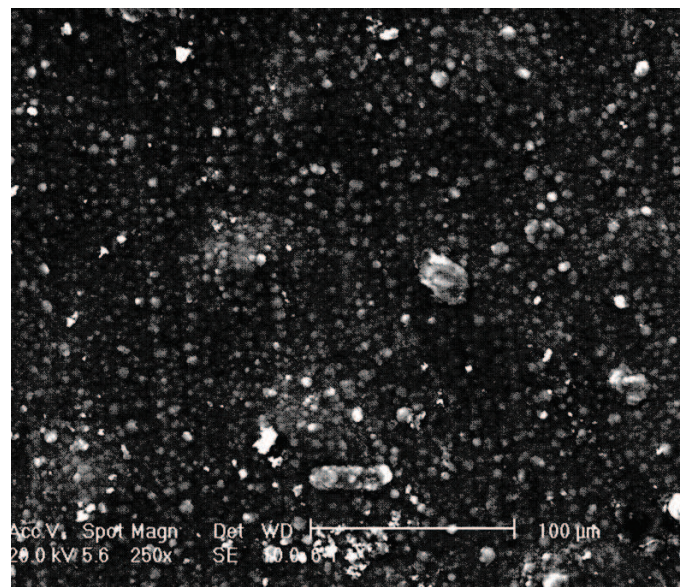


Figura 3.31.- Micrografía de SEM de la capa de Al/Al₂O₃/S1/Ppy_{ox}

En la Tabla 3.16 se presentan los valores de velocidad y potencial de corrosión de los diferentes recubrimientos. El aluminio presenta un valor de i_{corr} de 4.44×10^{-3} ,

del mismo orden al obtenido después del tiempo de exposición de la cámara salina. El recubrimiento con silano presenta valores del mismo orden (1×10^{-3}) que el aluminio, demostrando sus pobres propiedades anticorrosivas. Al recubrir con el polipirrol este valor es de 2.7×10^{-5} , disminuyendo en 2 órdenes la velocidad de corrosión. Al utilizar las bicapas Al/Al₂O₃/S1/Ppyox ó Al/Al₂O₃/Ppyox/S1, la velocidad se mantiene en el mismo orden de magnitud (1×10^{-5}), que el recubrimiento del polipirrol. Los potenciales de corrosión de los recubrimientos se desplazan hacia potenciales un poco más nobles (≈ 30 mV mas positivos), con respecto al aluminio lijado. Los valores de Rp de las bicapas Al/Al₂O₃/S1/Ppyox ó Al/Al₂O₃/Ppyox/S1 presentan 2 órdenes de magnitud mayores con respecto al aluminio, siendo las velocidades en mdd de 3.36×10^{-2} y 4.74×10^{-2} , respectivamente.

Tanto los valores de Rp, como de velocidad de corrosión en mdd, son menores a los obtenidos en los recubrimientos expuestos en la cámara salina, debido a que en este estudio el tiempo de exposición fue mayor.

Los valores obtenidos de los parámetros de corrosión reflejan lo observado en las micrografías de SEM, donde la superficie más comprometida es la del aluminio sin recubrir, cuando éste es cubierto con silano, no muestra mejoras. Se observa que al recubrir con polipirrol el aluminio se corroe menos. El uso de las bicapas presenta las superficies menos dañadas y las mejores propiedades anticorrosivas. Esto se comprueba al comparar los valores de velocidad de corrosión antes y después de la exposición en cloruros. Las bicapas mantienen los valores de los parámetros de corrosión en los mismos ordenes de magnitud antes y después de la inmersión.

Tabla 3.16.- Parámetros obtenidos de las representación de Tafel de sustratos de aluminio oxálico 7 días en NaCl al 3%.

Aluminio 7 días en NaCl	icorr , mA	Ecorr, mV	Rp Ω/cm2	mdd	icorr, mA Antes de exposición	Ecorr, mV Antes de exposición
Al	4.44E-03	-568.3	2.07E+03	3.57E+00	2.26E-01	-798.8
Al/Al ₂ O ₃ /S1	6.51E-03	-562.7	1.38E+03	5.24E+00	2.40E-03	-680
Al/Al ₂ O ₃ /Ppyox	2.69E-05	-537	9.86E+05	2.17E-02	1.02E-04	-450
Al/Al ₂ O ₃ /S1/Ppyox	4.17E-05	-559	5.51E+05	3.36E-02	3.29E-05	-287
Al/Al ₂ O ₃ /Ppyox/S1	5.89E-05	-532.4	4.27E+05	4.74E-02	9.80E-06	-465.6

3.7 Conclusiones

- Las bicapas Si – Ppy se mantienen en potenciales de corrosión 200 mV más positivos que el AA2024 electrodo revestido con una capa de óxido en una disolución de NaCl al 3%.
- Las bicapas limitan la reacción de oxidación del oxígeno y por lo tanto la de oxidación del metal.
- Los valores más altos de resistencia debida al recubrimiento son los obtenidos por las bicapas Al/Al₂O₃/S1/Ppy HNO₃, los cuales sugieren, la estabilidad del recubrimiento, durante el tiempo de exposición (35 días), debido a su homogeneidad y compactación.
- Las pruebas realizadas en presencia de cloruros nos muestran que las bicapas, son estables, sirviendo como barrera ante estos iones y protegiendo al metal evitando su degradación en este medio.
- De ambas bicapas la más estable conforme a lo observado en micrografías y todos los valores es la bicapa S1/Ppy.
- Todos los resultados apuntan a la viabilidad de estas capas como tratamiento anticorrosivo.

3.8 Bibliografía

1. Zhao J., Frankel G., McCreery R.L., Electrochem. Soc, 145 (1998), 2258
2. Otero TF, Grande H., Rodríguez J., J. Phys. Chem.. B 101 (1997) 8525.
3. Li Y, Qian R. Synth Metals. 28 (1989) c-127
4. Hülser P., Jansen R., Müller A. and Hahn H., Metalloberfl.che 10 (1996)
5. Hülser P., Chromiting, chromium(VI)-free Passivation Basecoat for Deltacoll on
6. Zinc and Zinc Alloys, International MKS-specialist conference, 4-5 Nov. 1999
7. van Ooij WJ, Zhu D, Stacy M, Seth A, Mugada T, Gandhi J, Puomi P (2005) Tsinghua Sci and Technol 10:639
8. Arenas MA, González Bajos L, de Damborenea JJ, Ocón P, (2008) Prog Org Coat 62:79.
9. Lytle F.W., Greigor R.B., Bibbins G.L., Blohowiak K.Y., Smith R.E., Tuss G.D., Corros. Sci. 37 (1995) 349–369..

10. Lunder O., Walmsley J.C., Mack P., Misancioglu K., Corros. Sci. 147 (2005) 1604–1624.
11. Campestrini P., van Westing E.P.M., van Roojen H.W., de Wit J.H.W, Corros. Sci. 42 (2000) 1853.)
12. Pech-Canul MA, Chi-Canul LP (1999) Corrosion 55:948
13. Boukamp B.A.. Equivalent circuits, Report CT88/265/128, CT89/214/128, University of Twente, The Netherlands, (1989).

Capítulo IV

Obtención y caracterización de recubrimientos de polipirrol y silanos sobre Acero al carbón

4.0 Introducción

Las propiedades de los recubrimientos anticorrosivos cambian considerablemente en función del sustrato sobre el que se depositan. Así se tiene que los recubrimientos en estudio tienen buenas características protectoras sobre aluminio y es importante conocer sus propiedades sobre un sustrato diferente. El acero al carbón es un material muy común industrialmente y el estudio de su protección frente a la corrosión es un tema de investigación en continuo desarrollo.

El acero al carbón utilizado en esta tesis tiene la composición especificada en la tabla 3.1, en la cual se observa su alto porcentaje en carbono (1%).

Tabla 4.1.- Composición del acero al carbono estudiado

Fe	C	Mn	Si	P	S
97.4 %	1 %	0.90 %	0.5 %	0.10 %	0.10 %

En este caso y después de unas pruebas preliminares con los silanos utilizados para el sustrato de aluminio, se comprobó que estos eran bastante poco adherentes al acero y se busco un organosilano más optimo. El, Bis 1,2 trietoxisililetano, (BTSE) Seria conveniente poner la estructura y formula.. Es un bis silano, que puede formar hasta seis grupos silanol aumentando la probabilidad de reacciones entre los grupos de silanol, y la superficie metálica [1], esto hace que aumente la posibilidad de adherencia entre ambos.

Por lo que en este capítulo se aborda la síntesis y caracterización de los diferentes recubrimientos sobre acero al carbón.

4.1 Adsorción de organosilanos sobre Acero al carbón (Acero/BTSE)

4.1.1 Sección experimental

Se utilizó el mismo arreglo de celda electroquímica de la sección 2.1, utilizando como electrodo de trabajo acero al carbono.

El acero al carbón fue lijado con papel lija (número 1000), lavado con agua destilada y desengrasado en acetona en un baño de ultrasonido durante 5 min.

Se realizó la hidrólisis de los organosilanos con la misma metodología utilizada en la sección 2.2.

La placa de acero al carbón lijada se sumergió en la disolución de organosilano hidrolizado durante 30 min. Después de este tiempo se sacaron, se lavaron con agua destilada y se trataron térmicamente durante 30 min a 60°C en aire. La placa debe de enjuagarse para quitar el exceso del organosilano y se debe de tener el mismo cuidado con los tiempos de exposición para no oxidar la placa.

La morfología de los depósitos fue realizado con un microscopio electrónico de barrido Phillips XL30EDAX PV 9900. Realizando micrografías en un aumento de 250 x. Se realizaron análisis EDAX de las muestras, para poder conocer la composición del recubrimiento.

4.1.2 Resultados

En la figura 4.1 se presenta la microscopía de la capa adsorbida de BTSE sobre acero lijado. Se puede observar la formación de pequeñas burbujas que indican la presencia del silano. La capa de silano no es homogénea y se observa una capa de color marrón. Se debe de tener cuidado con los tiempos de exposición en el silano y el tiempo de secado en la estufa, ya que el acero tiende a oxidarse con bastante facilidad durante el proceso de adsorción. Igualmente no deben quedar excesos de silano en la placa, ya que esto dificultaría la deposición posterior de cualquier otro recubrimiento.

Se realizó un análisis EDAX de este recubrimiento (figura 4.2) para comprobar la presencia del BTSE en la superficie, en donde se observa una pequeña señal de silicio, confirmando que el organosilano se ha adsorbido a la placa.

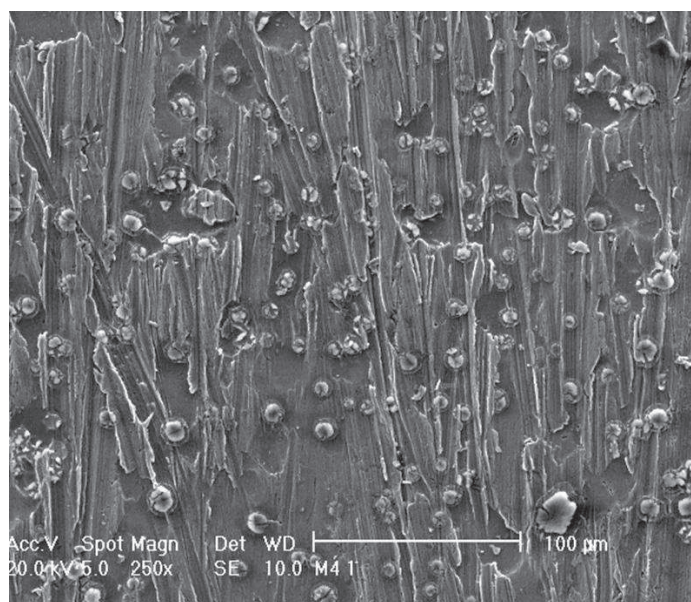


Figura 4.1.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/BTSE

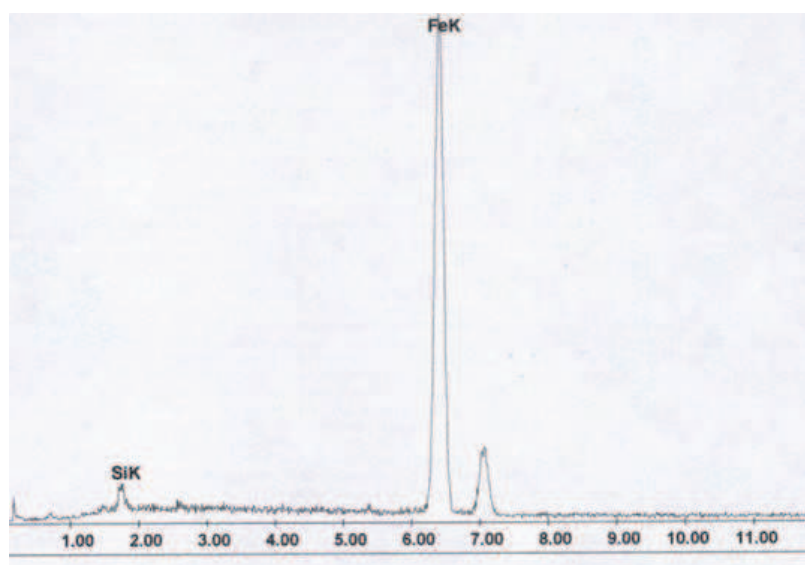


Figura 4.2.- Análisis de EDAX de la capa de Acero /BTSE

El BTSE se adsorbe en forma de gránulos o pequeñas aglomeraciones, esto podría deberse a la complejidad de la cadena que hace que se entrelacen entre si moléculas de organosilano formando pequeños racimos.

4.2 Preparación de la capa de polipirrol sobre acero (Acero/Ppy)

En la bibliografía se encuentran buenos depósitos obtenidos tanto en ácido nítrico [2], como en ácido oxálico [3,4], debido a estos antecedentes en esta parte del trabajo la electropolimerización del pirrol se lleva a cabo en estos 2 medios.

4.2.1 Sección experimental

4.2.1.1 Polipirrol en medio de ácido nítrico (Acero/Ppy_{HNO3})

Se utilizó una solución 0.1 M de HNO₃ y 0.5 M de pirrol. La electrodeposición se llevó a cabo por la técnica de voltametría cíclica, variando el potencial de barrido desde 0 a 1.4 V a una velocidad de 100 mV/s, y se aplicaron 20 ciclos.

4.2.1.2 Polipirrol en medio de ácido oxálico (Acero/Ppy_{ox})

Se utilizó una solución 0.3 M de ácido oxálico y 0.5 M de pirrol, previamente destilado. Se utilizó igualmente la técnica de voltametría cíclica variando el potencial desde 0 a 1.4 V. Sin embargo para este caso se aplica una velocidad de barrido de 10 mV/s, y 5 ciclos de barrido.

4.2.2 Resultados

4.2.2.1 Recubrimiento Acero/Ppy_{HNO3}

En la figura 4.3 se presenta el voltagrama cíclico de polimerización del pirrol en ácido nítrico. Se observa en el primer ciclo de barrido (curva 1) un pico de oxidación pronunciado (0.06 A), debido a la formación de núcleos de polipirrol acompañados por la oxidación del metal. Una vez que estos núcleos se han formado, se aplican barridos sucesivos de potencial para la electrodeposición homogénea del polímero [4,5].

Conforme aumenta el número de ciclos de potencial, se observa un aumento en la corriente, debido al aumento del grosor de la película de Ppy [6]. Sin embargo, la

corriente se estabiliza alrededor de los 20 ciclos (curva 2). Se encontró que este es el número de ciclos necesarios para la obtención de un recubrimiento homogéneo y adherente del polímero. El estudio de SEM de esta película de polipirrol (figura 4.4) muestra que tiene una forma típica granular [7] y se observan algunas aglomeraciones.

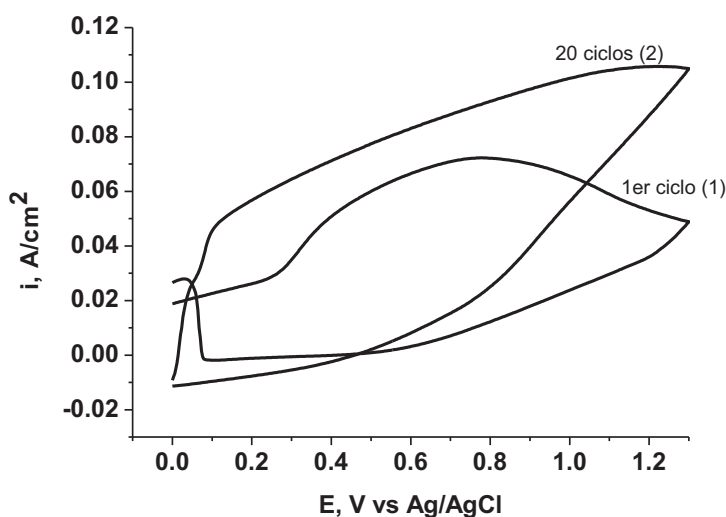


Figura 4.3.- Voltagrama de deposición del Ppy en medio HNO_3 sobre acero

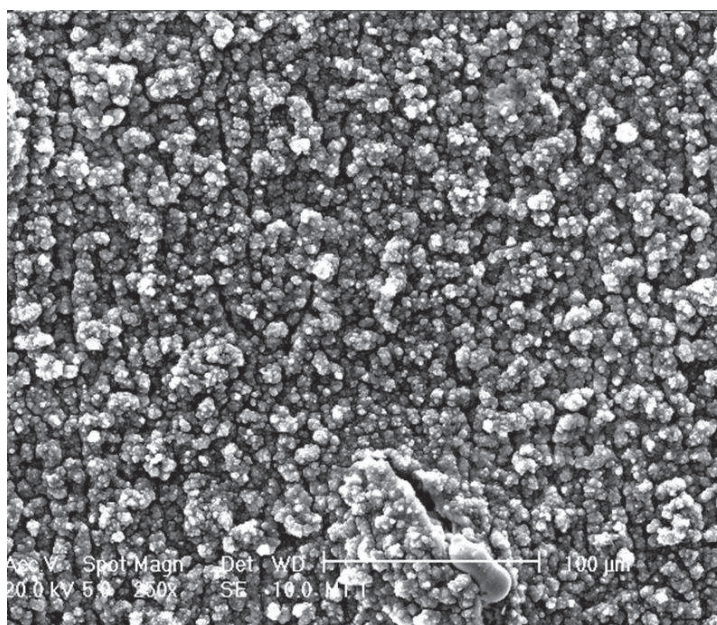


Figura 4.4.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/Ppy HNO_3

4.2.2.2 Recubrimiento Acero/Ppy_{ox}

Esta reportado que cuando se sumerge el acero en la solución de ácido oxálico se forma una fina capa de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2,5]. La formación de esta capa pasiva ayuda a

la posterior deposición de la película de Ppy evitando la disolución del sustrato durante el proceso de electrodeposición.

El voltagrama de crecimiento de polipirrol en medio de ácido oxálico se presenta en la figura 4.5. Se observa al comienzo del barrido la formación de un pico de oxidación, a un potencial de 0.4 V (curva 1), el cual como se observa es muy ancho debido a la suma de dos procesos la oxidación del metal, Fe a Fe^{2+} y la oxidación del pirrol. En el barrido de vuelta se observa la aparición de un segundo pico (0.2 V), debido a la oxidación del acero en las zonas que no han sido recubiertas anteriormente. Los sucesivos barridos muestran una disminución de estos picos debido a la que la superficie se va recubriendo de polipirrol. Se ha demostrado que durante el proceso de oxidación del hierro se produce la formación de una película de oxalato de hierro debido a la presencia de iones oxalato en la disolución. Es esta primera capa la que permite el proceso de crecimiento del polímero conductor disminuyendo la oxidación prolongada del metal [4].

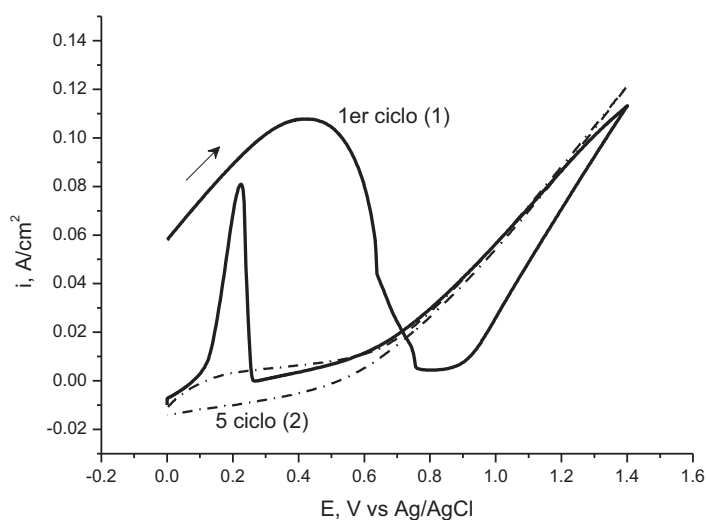


Figura 4.5.- Voltagrama de deposición del Ppy (0.5 M) en medio oxálico (0.3M) sobre acero, $v= 10 \text{ mV/s}$.

En la micrografía de la figura 4.6, se observa la capa de polipirrol obtenida después de 5 ciclos de barrido, se puede ver que la morfología es de tipo granular (gránulos pequeños), pero es mucho más compacta que la formada en medio nítrico. En

este caso se observan zonas donde los gránulos de polipirrol se aglomeran formando pequeños racimos.

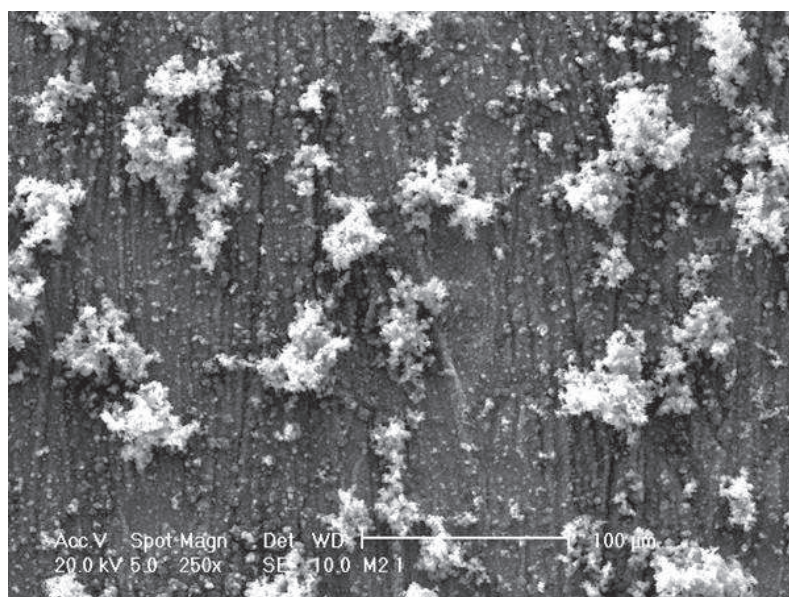


Figura 4.6.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/Ppy_{ox}

4.3 Preparación de bi-capas

Posteriormente y al igual que en el caso del electrodo de aluminio se procedió a la deposición alterna de estas capas en forma de bicapas.

4.3.1 Sección experimental

4.3.1.1 Acero/silano/Ppy_{HNO3}

Se adsorbió el silano sobre el acero en las condiciones ya mencionadas en la sección 4.1.

Para la electrodeposición de la capa de pirrol sobre esta primera capa, se utilizó una solución 0.1 M de HNO₃ y 0.5 M de pirrol, variando el potencial de 0 a 1.4 V vs Ag/AgCl (3M), a una velocidad de barrido de 100 mV/s y aplicando solo 3 ciclos de barrido de potencial.

4.3.1.2 Acero/silano/Ppy_{ox}

Del mismo modo que en el caso anterior, una vez adsorbida la capa de organosilano, este fue utilizado como electrodo de trabajo y se electrodepositó una capa de polipirrol en una disolución 0.5 M de pirrol y 0.3 M de ácido oxálico, variando el potencial de 0 a 1.5 V vs Ag/AgCl (3M), a una velocidad de barrido de 10 mV/s y 3 barridos de potencial.

4.3.1.3 Acero/Ppy/silano

La electrodeposición del pirrol sobre el acero al carbón se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita en la sección 4.3 para cada uno de los electrolitos (ácido nítrico y oxálico), y después se procedió a la absorción del silano (BTSE) como se menciona en la sección 4.1

4.3.2 Resultados

4.3.2.1 Acero/BTSE/Ppy_{HNO3}

La figura 4.7 representa el voltograma de deposición del polipirrol sobre la capa de Acero/BTSE. Se observa la aparición de un pico a un potencial de 0.4 V, que indica el crecimiento de polipirrol (curva 1). El uso del BTSE como capa base para la electrodeposición del polipirrol hace disminuir el número de ciclos (3 ciclos) para obtener una capa de polímero aproximadamente del mismo espesor que sobre el acero. Sugiriendo que la adsorción no uniforme de BTSE, crea una superficie rugosa, que facilita la electrodeposición de polipirrol.

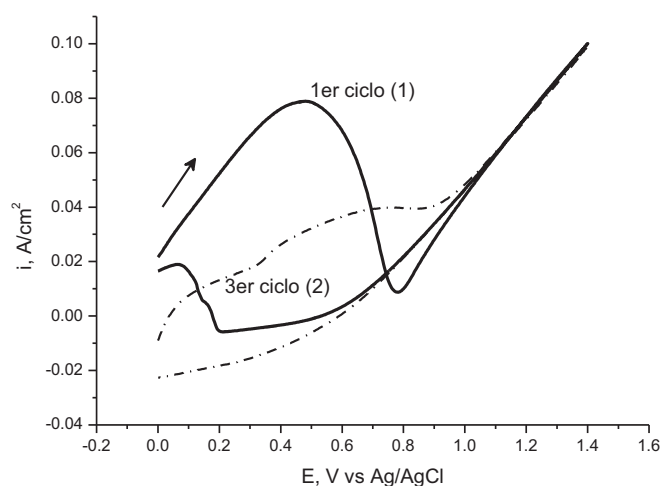


Figura 4.7.- Voltagrama de deposición del Ppy (0.5M) en medio HNO_3 (0.1M) , 3 ciclos sobre Acero/BTSE , $v=100\text{mV/s}$

En la micrografía de la figura 4.8 observamos la bicapa Acero/BTSE/Ppy $_{\text{HNO}_3}$. Este recubrimiento tiene una superficie con una mayor cantidad de relieves, indicando que la capa del organosilano se adsorbe de manera irregular. Sin embargo, el recubrimiento es más compacto que la capa Acero/Ppy $_{\text{HNO}_3}$.

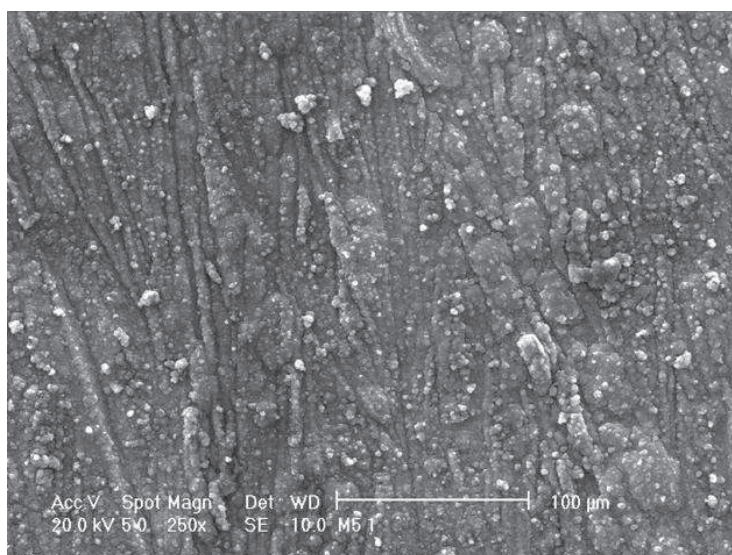


Figura 4.8.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/BTSE/Ppy $_{\text{HNO}_3}$

La micrografía de la figura 4.9 presenta la interfase de la bicapa. Se observa la capa de BTSE (B) entre el acero (A) y el polipirrol (C), en donde se pone en evidencia su estructura globular de este último.

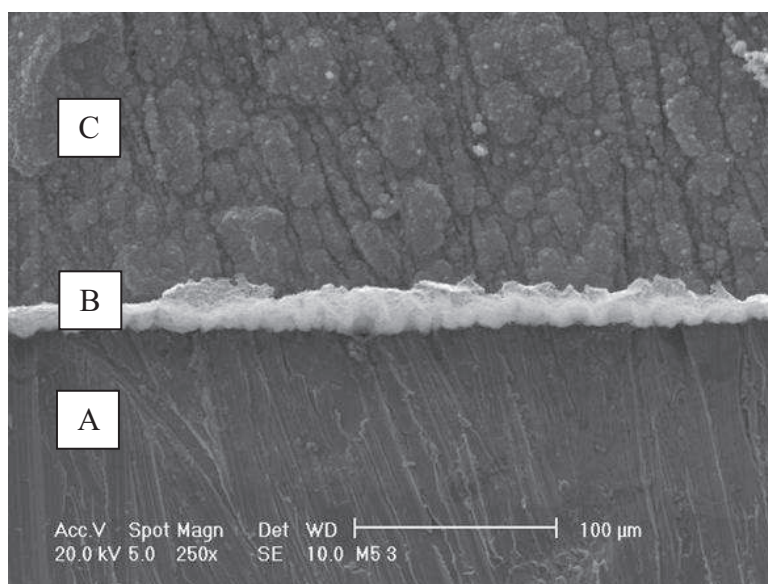


Figura 4.9.- Micrografía de SEM de la interfase de la capa de Acero/BTSE/Ppy_{HNO₃}

4.3.2.2 Acero/BTSE/Ppy_{ox}

En la figura 4.10 se muestra el voltagrama obtenido en la deposición del polipirrol en medio de ácido oxálico sobre el sustrato Acero/BTSE. El voltagrama es muy similar al obtenido sobre acero (figura 4.5), con un pico de oxidación pronunciado en el primer barrido a un potencial de 0.4 V, y en el barrido de vuelta un pico de oxidación de acero a un potencial de 0.2V (curva 1). Este ultimo pico alcanza una corriente de 0.04 A/cm². Este valor es 0.03 A/cm² menor que el de la figura 4.5. Sugiriendo que el BTSE inhibe la oxidación del acero, reduciendo así, el número de barridos de potencial, de 5 ciclos que se necesitaban para depositar sobre el acero a solo 3 ciclos sobre el Acero/BTSE (curva 2).

Comparando con Acero/BTSE/Ppy_{HNO₃}, ambos requieren de tres ciclos de potencial para obtener una capa homogénea y compacta. Esto significa que el electrolito no juega un papel importante y se obtiene el mismo espesor de la capa de polipirrol, para Acero/BTSE/Ppy_{HNO₃} y Acero/BTSE/Ppy_{ox}. Esto se observó también en el aluminio, en donde el medio utilizado para depositar el polipirrol no fue un factor importante. Reduciéndose también el número de ciclos, cuando se adsorbio un organosilano previamente.

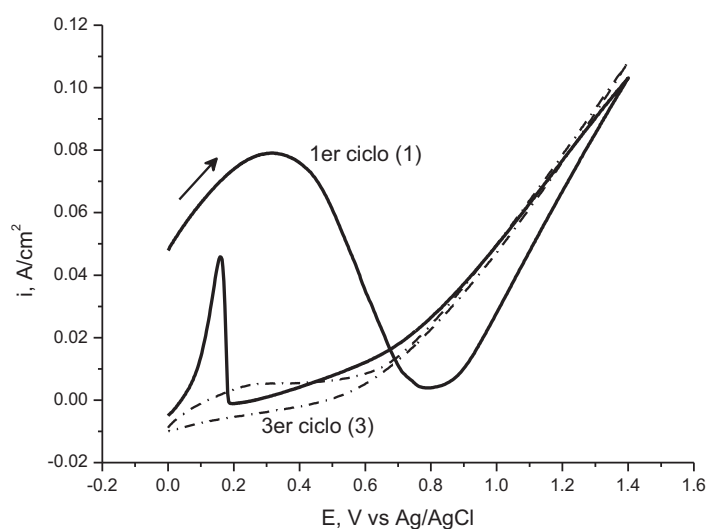


Figura 4.10.- Voltagrama de deposición del Ppy (0.5M) en medio de ácido oxálico (0.3M) sobre Acero/BTSE, 1) 1 ciclo y 2) 3er ciclo, $v=10\text{mV/S}$.

El estudio de SEM del recubrimiento Acero/BTSE/Ppyox (figura 4.11) presenta un depósito del polipirrol en forma granular y con la formación de pequeños ramilletes. El depósito es compacto, y en general homogéneo, aunque se observan zonas con un depósito más grueso.

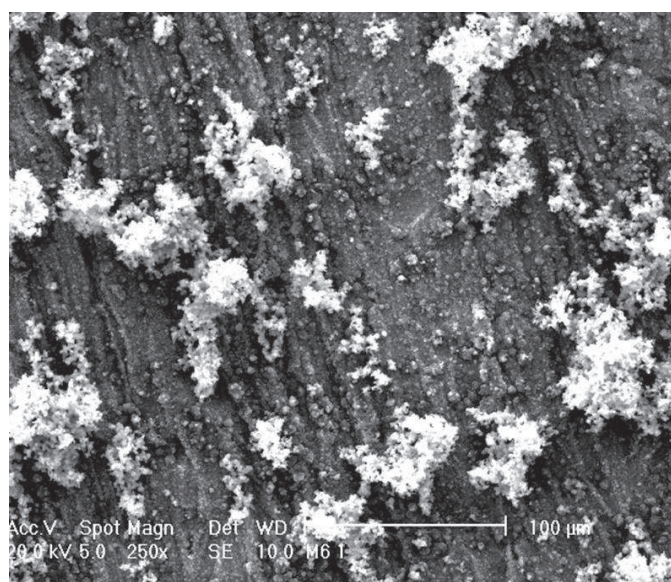


Figura 4.12.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/BTSE/Ppy_{ox}

Se realizó un análisis EDAX (figura 4.13) para comprobar la presencia de silicio en la placa, y en este caso se observa la señal correspondiente a este, aunque de baja intensidad.

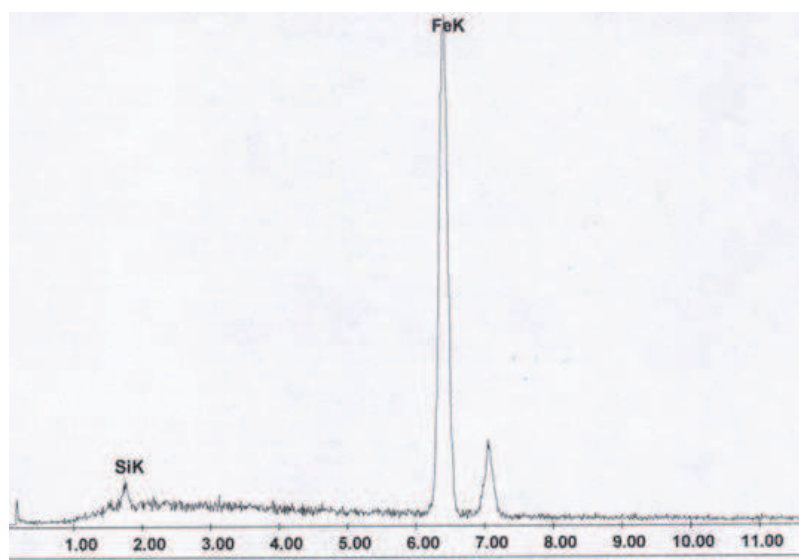


Figura 4.13.- Análisis de EDAX de la capa de Acero / BTSE / Ppy_{ox}

Las bicapas, Acero/BTSE/Ppyox y Acero/BTSE/Ppy_{HNO3} en general y según las micrografías son bastante compactas, aunque de ellas la película formada en medio nítrico, parece ser más homogénea.

4.3.3 Acero/Ppy/silano

La formación de esta bicapa se lleva a cabo creciendo primero el polímero, como se describió en la sección 4.3 (en medio de ácido nítrico y ácido oxálico) y después adsorbiendo sobre esta capa el organosilano (BTSE) en las condiciones, ya descritas, en la sección 4.1.

4.3.4 Resultados

4.3.4.1 Acero /Ppy_{HNO3}/BTSE

La figura 4.14 muestra la micrografía de SEM de la capa Acero/Ppy_{HNO3}/BTSE donde se observa una morfología de tipo granular, compacta y sin delaminaciones. La morfología de este película se puede comparar con la que se muestra en figura 4.4 (Acero/Ppy_{HNO3}), como se puede observar las morfologías son muy similares, lo que sugiere que el silano no se adsorbe sobre toda la superficie del polipirrol, ya que solo se observa una capa blanquecina sobre algunas zonas

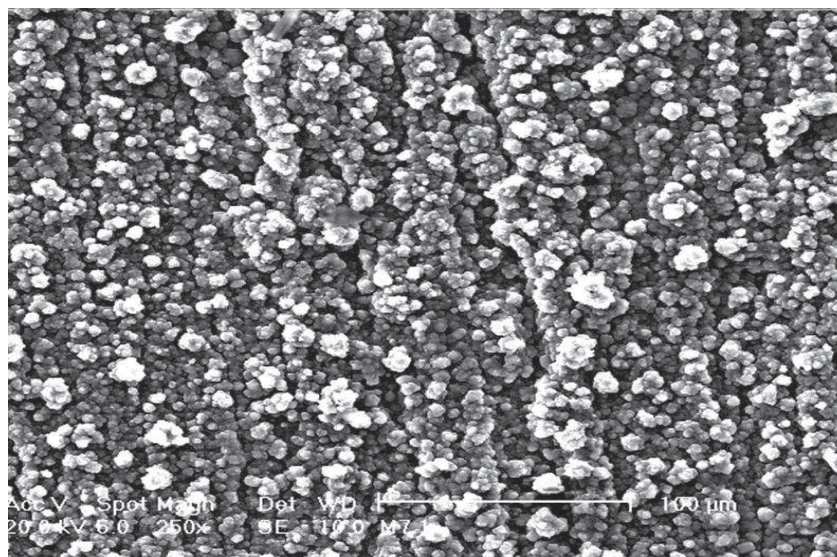


Figura 4.14.- Micrografía de SEM de la capa Acero/Ppy_{HNO3}/BTSE

Al realizar el análisis EDAX para comprobar la presencia del silano, no se observa ningún pico que confirme su adsorción. Esto puede deberse a que la adsorción del BTSE sobre el Ppy crecido en medio nítrico no es uniforme ó simplemente no se produce.

4.3.4.2 Acero /Ppy_{ox}/BTSE

En la figura 4.15 se muestra la micrografía de SEM de la capa Acero/Ppy_{ox}/BTSE, en donde se observa una morfología compacta, con la formación

de pequeños ramilletes, no existe diferencia apreciable en la morfología con el Acero/Ppyox (figura 4.6). Se observa el mismo fenómeno que para el polipirrol obtenido en medio nítrico, es decir, los depósitos obtenidos con y sin BTSE son muy similares.

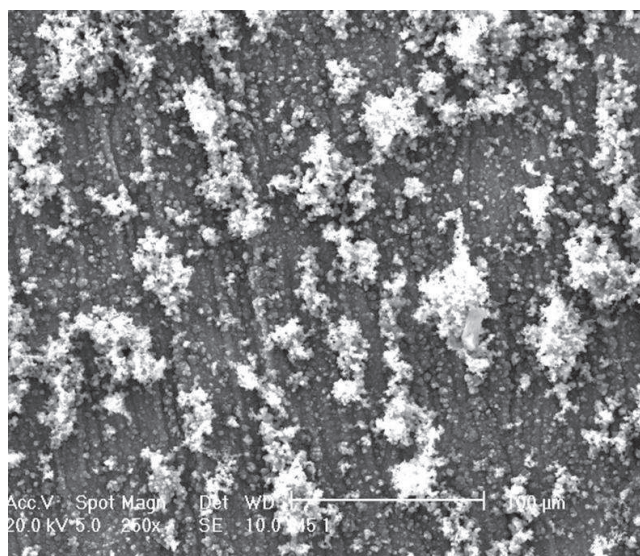


Figura 4.15.- Micrografía de SEM de la capa Acero/Ppy_{ox}/BTSE

La figura 4.16 muestra el análisis de EDAX para comprobar la presencia del organosilano, observando una señal nítida y clara, que confirma que el silano 1 se adsorbe sobre el polipirrol en este medio.

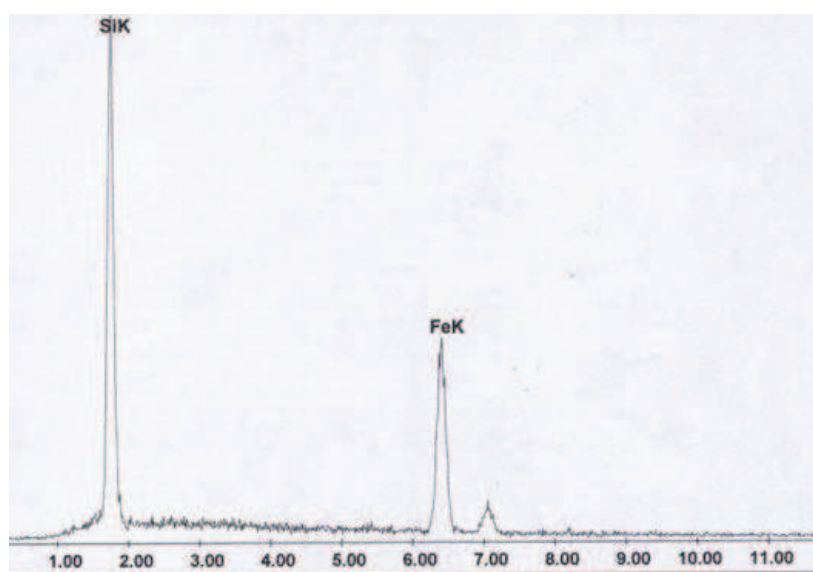


Figura 3.20.- Análisis de EDAX de la capa de Acero / Ppy_{ox}/ BTSE

Ambas bicapas Acero/Ppy_{HNO₃}/BTSE y Acero/Ppyox/BTSE se observan compactas y homogéneas, la morfología es muy similar al polipirrol depositado sobre acero, sin ser recubierto por el organosilano, sugiriendo que el organosilano no se adsorbe sobre este, pero el EDAX de la bicapa formada en medio de ácido oxálico demuestra que este si es adsorbido sobre el polipirrol.

Debido a que los granos son más pequeños en el caso del polipirrol obtenido en medio oxálico, tienen una mayor superficie/volumen de contacto, las unidades monoméricas en superficie son capaces de atraer con mayor fuerza los grupos silanol del organosilano y de esta forma adherirse, por el contrario en el caso del polipirrol crecido en ácido nítrico la superficie de contacto es menor y los grupos silanol debido a la complejidad de la cadena se repelen, recubriendo solo de forma parcial y poco homogénea o dejando sin recubrir la superficie del polipirrol.

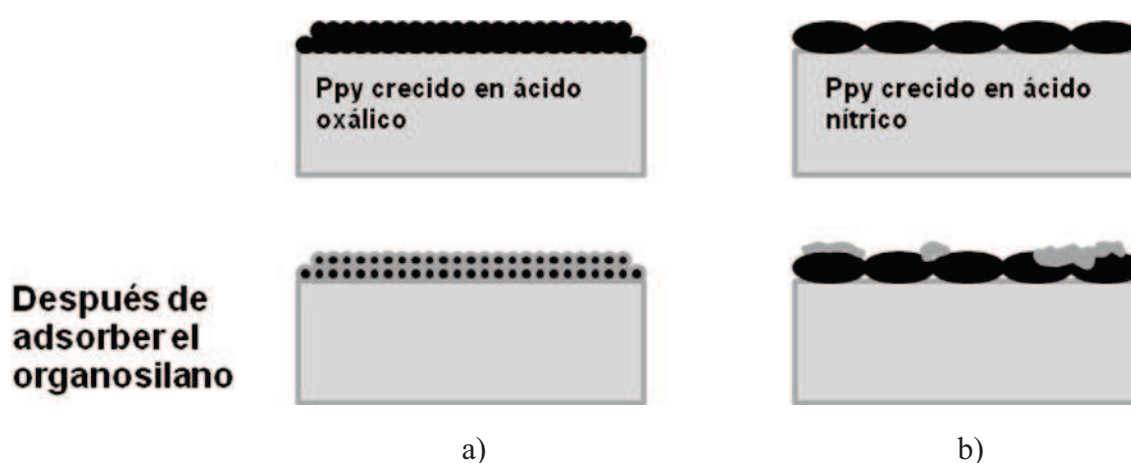


Figura 3.21.- Esquema de adsorción del organosilano sobre el polipirrol formados en medio de a) ácido oxálico y b) ácido nítrico.

4.4 Conclusiones

- Contrario al caso del aluminio, para el acero no es necesario el crecimiento de una capa de óxido para adsorber los organosilanos.

- El polipirrol formado en medio de ácido nítrico tiene una morfología de tipo granular y la formada en medio de ácido oxálico es más compacta, de gránulos mas pequeños.
- El uso del organosilano como anclaje para electrodepositar el polipirrol disminuye el número de ciclos de potencial necesarios para la obtención de una capa homogénea y adherente.
- El BTSE se adsorbe mejor sobre el polipirrol formado en medios de ácido oxálico.

4.5 Bibliografía

1. Palomino L. M. , Suegama P.H., Aoki I.V., Montemor M.F., De Melo H.G., Corrosion Science 50 (2008) 1258-1266
2. Su W., Iroh J.O., Electrochim. Acta 46 (2000)
3. Su W., Iroh J.O. J. Appl. Polymer science Volume 65 Issue 3, 417 – 424
4. Beck F., Michaelis R., Electrochim. Acta 39, (1994) ,22
5. Mengoli G. D’adib and Misiani M., Electrochim. Acta (1986), 201
6. Smith G. Akundy, Iroh J.O., Polymer 42 (2001) 9665
7. Arenas M.A., et al., Prog. Org. Coat. 1 (2008) 79-86

CAPITULO V

Estudio de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos de polipirrol y silanos sobre acero al carbón

5.0 Introducción

En esta parte del trabajo se aborda abordan las medidas de la velocidad de corrosión de los diferentes depósitos generados en el capítulo anterior empleando diferentes técnicas como: la polarización lineal a campo alto y bajo, medidas de la variación de potencial a circuito abierto con el tiempo, impedancia electroquímica, medidas de la cantidad de Fe^{2+} en solución después de sumergir las placas en una disolución con presencia de cloruros, realizándose este estudio mediante medidas de UV-vis y un estudio en disco rotatorio. Los recubrimientos a estudiar son: Acero, Acero/BTSE, Acero/Ppyox, Acero/Ppy_{HNO3}, Acero/BTSE/Ppyox y Acero/Ppyox/BTSE.

5.1 Curvas potenciodinámicas

Mediante esta técnica se calcularán como en el caso del aluminio como sustrato los parámetros más comunes en los procesos de corrosión como la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión.

5.1.1 Sección experimental

Los electrodos de trabajo fueron las placas previamente modificadas con los diferentes recubrimientos. El área expuesta en todos los experimentos fue de 2 cm^2 . Como contraelectrodo se utilizó la misma celda (acero inoxidable) y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. Se utilizó una solución de NaCl al 3% como electrolito. La velocidad de barrido utilizada fue de 2 mV/s .

Las medidas electroquímicas se realizaron en un PAR VerSat o en un potenciostato AutoPG UAM.

5.1.1.1 Campo alto

El potencial se barrió desde el potencial a circuito abierto o potencial de corrosión a valores de ± 1 V en el barrido anódico y catódico respectivamente.

El estudio de la influencia de pH se realizó en las mismas condiciones descritas anteriormente, para obtener disoluciones de pH=2 esta fue preparada acidificando la disolución con ácido clorhídrico, y a pH=12 ajustando el pH con hidróxido de sodio.

5.1.2 Resultados

5.1.2.1 Campo alto

La figura 5.1 muestra las curvas de polarización para las bicapas formadas en medio de ácido nítrico (5.1a) y en medio de oxálico (5.1b). El cálculo de las pendientes de Tafel y la densidad de corriente de corrosión en el equilibrio, solo puede ser calculado cuando el sistema es controlado por transferencia de carga no llegando al control por difusión, bajo estas condiciones las cuatro bicapas se comportan de forma muy parecida con valores de velocidad de corrosión 3 órdenes de magnitud menores que los encontrados sobre acero, acero/BTSE y acero/PPy. En la figura 5.1a se observa un desplazamiento de la bicapa BTSE/PPy HNO_3 hacia potenciales más nobles (-0.45 V), en cambio la bicapa PPy HNO_3 /BTSE hacia potenciales más activos (-0.65 V). En el caso de las bicapas formadas en medio de oxálico (5.1b), ambas se desplazan ligeramente hacia potenciales más nobles (-0.45 V), confirmando su comportamiento anticorrosivo.

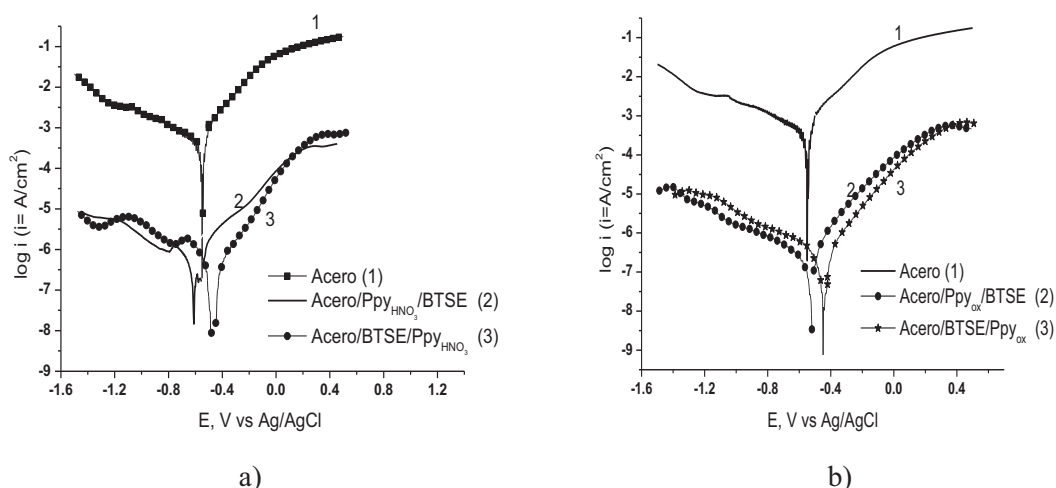


Figura 5.1.- Curvas de polarización de los 1) Acero, 2) Acero/Ppy_{HNO₃}/BTSE, 3) Acero/BTSE / Ppy_{HNO₃}, 4) Acero /Ppy_{ox}/BTSE y 5) Acero /BTSE/Ppy_{ox}, en medio de NaCl 3%, $v = 2 \text{ mV/S}$

La tabla 5.1 reagrupa los parámetros de i_{corr} , E_{corr} , R_p y velocidad de corrosión en mdd para el acero y los recubrimientos BTSE, Ppy_{ox} y Ppy_{HNO₃}. En ella se observa que el acero al ser recubierto con el BTSE, aunque tiene una velocidad similar al acero, se desplaza hacia potenciales más negativos, indicando una oxidación del acero. Con el recubrimiento de polipirrol se observa una mejora, confirmando este hecho los resultados observados sobre la estructura morfológica de estas capas analizado en capítulo 3, donde se observaron depósitos homogéneos, además de las propiedades tipo redox del Ppy el cual se reduce, electroregenerando la capa pasiva del acero y así evitando la continua corrosión del mismo. Se observan mejores valores para el Ppy depositado en medio de oxálico, reportando una resistencia de polarización de 3.55×10^5 (3 órdenes mayor que el acero) y una velocidad de 6.18×10^{-2} (3 órdenes mayor que el acero).

Tabla 5.1.- Parámetros obtenidos de la representación de Tafel de sustratos de acero al carbón en NaCl al 3%.

Acero	i_{corr} , mA	E_{corr} , mV	R_p Ω/cm^2	mdd
Ac lijado	3.47E-02	-478	6.71E+02	2.79E+01
Ac/BTSE	3.71E-02	-570.3	1.28E+03	2.99E+01
Ac/Ppy _{HNO₃}	5.52E-04	-413.5	6.18E+04	4.45E-01
Ac/Ppy _{ox}	7.67E-05	-259	3.55E+05	6.18E-02

La tabla 5.2 muestra los valores del acero lijado y las bicapas formadas entre el polipirrol crecido en medio oxálico y medio nítrico y el silano (BTSE).

Aunque en general el Ppy es poroso, este recubrimiento se ve afectado o bien antes de la adsorción del organosilano o después, por un decrecimiento de la porosidad además de un aumento de sus propiedades anticorrosivas por la suma de propiedades de ambos recubrimientos (comportamiento redox y barrera). Las micrografías mostraron depósitos compactos y homogéneos y esto se confirma con los valores obtenidos en las curvas de polarización, en donde, todas las bicapas muestran una disminución de 3 órdenes de magnitud de la velocidad de corrosión con respecto al acero, y un desplazamiento en casi todos los casos (excepto la bicapa BTSE/Ppyox) a valores de potencial más positivos. Los valores de R_p y mdd muestran que todas las bicapas son buenos recubrimientos, el orden de magnitud de las resistencias de polarización de todos los recubrimientos se encuentran alrededor de 1×10^5 , mejorando en 3 órdenes a las del acero.

Tabla 5.2.- Parámetros obtenidos de las representación de Tafel de sustratos de acero al carbón en NaCl al 3%.

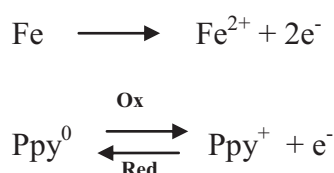
Acero	i_{corr} , mA	E_{corr} , mV	R_p Ω/cm^2	mdd
Ac lijado	3.47E-02	-478	6.71E+02	2.79E+01
Ac/BTSE/Ppy ox	6.46E-05	-475	3.75E+05	5.20E-02
Ac/ BTSE/Ppy HNO ₃	4.68E-05	-351	3.96E+05	3.77E-02
Ac/Ppy ox/BTSE	9.66E-06	-317.4	1.68E+06	7.78E-03
Ac/Ppy HNO ₃ /BTSE	7.08E-05	-299	2.79E+05	5.71E-02

En base a los resultados obtenidos con el análisis de las curvas de polarización se eligieron las bicapas Acero/BTSE/Ppyox y Acero/Ppyox/BTSE para realizar un estudio de las mismas en disoluciones con diferente pH, esto nos indicará hasta que punto estos recubrimientos pueden o no ser útiles en un amplio rango de medios electrolíticos de trabajo.

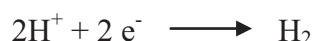
5.1.2.1.1 Variación de pH del medio

La tabla 5.3 reagrupa los parámetros obtenidos del estudio. Al trabajar con un pH ácido (pH=2) las bicapas, Acero/BTSE/Ppyox y Acero/Ppyox/BTSE, presentan valores de resistencia a la polarización respectivamente de 8.47×10^5 y 2.46×10^7 , 5 ordenes mayor que el acero sin tratar y potenciales más positivos que éste. La bicapa Acero/Ppyox/BTSE es la que presenta los valores más pequeños en las velocidades de corrosión, sugiriendo una mayor estabilidad en un medio ácido [1,2]. Las reacciones que se lleva a cabo a este pH son las siguientes:

Proceso Anódico



Proceso Catódico



Las velocidades de corrosión no varían mucho con respecto a las obtenidas en medio neutro, demostrando su buen comportamiento anticorrosivo en medio ácido, las corrientes son pequeñas, lo que indica que la oxidación del acero no se lleva a cabo debido a la presencia del polipirrol y del organosilano. En soluciones ácidas el Ppy se oxida y se reduce más fácilmente.

Tabla 5.3.- Parámetros obtenidos de las representación de Tafel de sustratos de acero al carbón en NaCl al 3% a pH = 2 y pH 12

muestra	icorr , mA	Ecorr, mV	Rp Ω/cm2	mdd
pH 2				
Acero	6.00E-02	-503	2.85E+02	4.83E+01
Acero/BTSE/Ppy ox	3.63E-05	-390.2	8.47E+05	2.92E-02
Acero/Ppy ox/BTSE	1.27E-06	-201	2.46E+07	1.03E-03
pH 12				
Acero	4.26E-03	-434.4	7.14E+03	3.43E+00
Acero/BTSE/Ppy ox	6.65E-05	-124	4.20E+05	5.36E-02
Acero/Ppy ox/BTSE	1.04E-06	-109	1.70E+07	8.37E-04

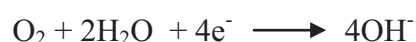
Cuando se realizaron las pruebas a un pH básico (pH=12), la bicapa Acero/Ppyox/BTSE presentó los valores más altos de resistencia a la polarización (1.7×10^7) y los valores más pequeños en mdd (8.3×10^{-4}). Esta bicapa, presenta un potencial de corrosión mucho más positivo (-109 mV) que el acero lijado (-432 mV).

Con el aumento del pH existe una disminución de la actividad electroquímica del Ppy. Además se ha encontrado que también la conductividad de la película disminuye [1,2], llevándose a cabo las siguientes reacciones:

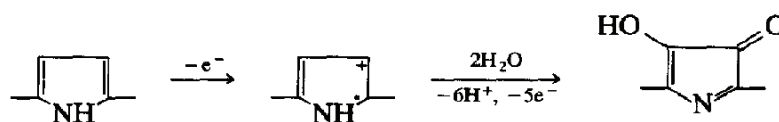
Proceso Anódico:



Proceso Catódico



Como se mencionó anteriormente la conductividad del polipirrol disminuye con el aumento del pH ocurriendo la siguiente reacción,



La bicapa Acero/Ppyox/BTSE es la que presenta mejor estabilidad, en un amplio rango de pH's, demostrando sus propiedades anticorrosivas en diferentes medios.

La polarización del electrodo nos permite determinar la velocidad de corrosión de un electrodo por aplicación de potenciales muy alejados del potencial de equilibrio o cerca de él. Esta técnica permite asegurar la velocidad de corrosión en un tiempo limitado, pero es indudable que el interés es conocer la estabilidad del sustrato recubierto a lo largo del tiempo, con el fin de conocer dicha estabilidad se han abordado en las siguientes secciones diferentes técnicas como apoyo o implementación de la técnica de polarización lineal

5.1.3 Curvas de polarización cíclica

A través de las curvas de polarización cíclica es posible evaluar los procesos por picadura, como es el potencial de picadura, el potencial de repasivación, y la carga electroquímica que provoca la adición de iones, en este caso de iones cloruro.

5.1.3.1 Sección experimental

Las curvas de polarización se llevaron a cabo en un intervalo de potencial entre -1 hasta + 1 V a partir del potencial de circuito abierto a una velocidad de 1 mV/s. Usando como contraelectrodo la misma celda de acero inoxidable y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. Se utilizó NaCl al 3% como electrolito soporte.

5.1.3.2 Resultados y discusión

La figura 5.2 muestra las curvas de polarización cíclica para el acero, acero/BTSE y Acero/Ppy. La curva 1 muestra que el acero mantiene una corriente constante hasta un potencial de -0.5 V, donde se observa un aumento drástico en la corriente, es ahí donde se determina el E_{pic} , y después esta corriente aumenta hasta un valor de 0.14 A. Este aumento de la corriente también se observa cuando el acero está recubierto con silano (curva 2), aunque el punto de inicio no es tan marcado como para el caso del acero (curva 1). Una diferencia marcada se observa cuando se electrodeposita el Ppy sobre el acero (curva 3), ya que no hay un aumento tan drástico en la corriente, alcanzando un valor de solo 0.08 A. Los valores de corriente menor presentados por las curvas con recubrimiento, indican que el recubrimiento protege en cierto grado el electrodo de acero. La curva 3 muestra la misma corriente en ambos barridos, lo que indica que no se producen picaduras importantes protegiendo el electrodo de manera más eficiente.

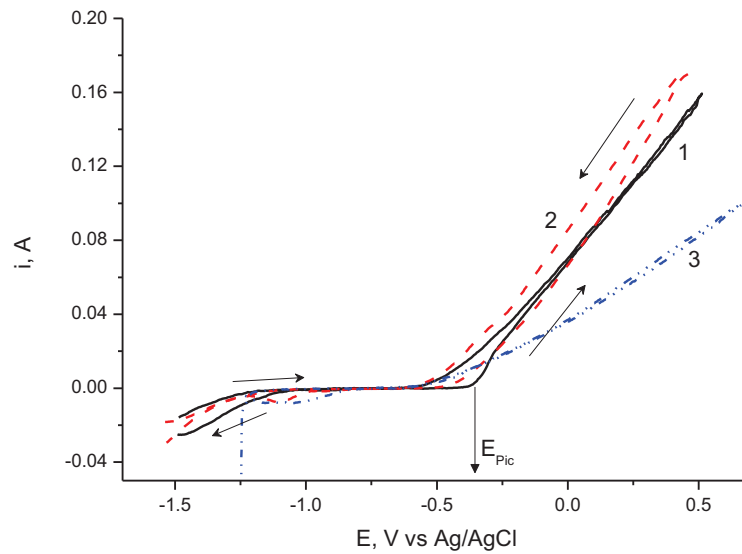


Figura 5.2.- Curvas de polarización cíclica de 1) acero, 2) Acero/BTSE y 3) Acero/Ppyox, en medio de NaCl 3%. $v=1\text{mV/S}$.

Cuando el acero es recubierto por las bicapas Acero/BTSE/Ppy y Acero/Ppy/BTSE, curva 1 y 2 de la figura 5.3, las curvas potenciostáticas obtenidas presentan en ambos casos un aumento de la corriente a partir del potencial de picadura (-0.55V), alcanzándose valores de unos 0.085 A , un valor menor que el alcanzado por el acero, indicando una disminución del proceso de oxidación o lo que es equivalente menor corrosión del sustrato.

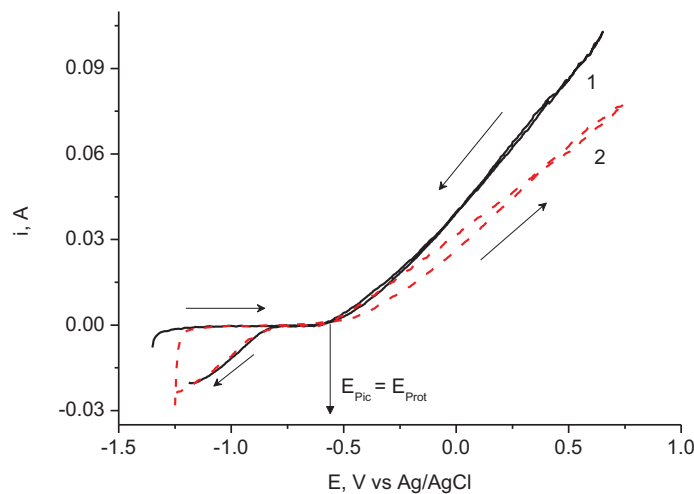


Figura 5.3.- Polarización cíclica de 1) Acero/BTSE/Ppyox y 2) Acero/Ppyox/BTSE en medio de NaCl 3%, $v=1\text{mV/s}$

En los dos casos (curva 1 y 2 de la figura 5.3) la corriente de la curva en el sentido anódico a catódico es muy similar, lo que confirma la protección del material. Se realizó el cálculo de carga (debida a la adición de los iones cloruro de la disolución, con respecto a la carga de pasivación), integrando el área bajo la curva de densidad de corriente frente al potencial, para cada uno de los recubrimientos (tabla 5.4). El acero y el silano reportan valores muy similares (0.1457 y 0.1489 C), indicando que el silano no protege al acero y ambos sustratos se corroen en este medio. Cuando el acero es recubierto con polipirrol, el valor disminuye a un valor de 0.12 C mostrando protección, pero ambas bicapas muestran valores más pequeños de carga, comprobándose su comportamiento anticorrosivo. Se obtiene el valor más pequeño para la bicapa Acero/Ppyox/BTSE (0.096 C), sugiriendo una mayor estabilidad de esta, así como un mejor recubrimiento anticorrosivo para el acero.

Tabla 5.4.- Valores de E_{picadura} , $E_{\text{pasivación}}$ y carga de los diferentes recubrimientos, obtenidos de las curvas de polarización.

	E picadura, V	E pasivación, V	Carga , C
Acero	-0.6	-0.75	0.1457
Acero/BTSE	-0.55	-0.65	0.1489
Acero/Ppy ox	-0.55	-0.7	0.1264
Acero/BTSE/Ppy ox	-0.55	-0.6	0.1115
Acero/Ppy ox/BTSE	-0.6	-0.7	0.096

5.2 Curvas de variación de potencial a circuito abierto vs. Tiempo

Para conocer la eficiencia de los diferentes recubrimientos con el tiempo se midió la variación del potencial a circuito abierto con respecto a este en un electrolito con presencia de iones cloruro.

5.2.1 Sección experimental

Todas las medidas electroquímicas se realizaron en un potenciostato PAR VerSat. Se utilizó como electrodo de trabajo las placas previamente modificadas con los

diferentes recubrimientos, como contraelectrodo se utilizó la misma celda de acero inoxidable y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. Se utilizó NaCl al 3% como electrolito.

5.2.2 Resultados

En la figura 5.4 se muestra la variación del potencial a circuito abierto en función del tiempo, para los depósitos donde el Ppy (curva 3) es formado en ácido nítrico. El potencial del acero lijado (curva 1) inicia en un valor de -550 mV y desciende después 5000 segundos a un valor de -650 mV donde se mantiene constante durante el tiempo restante. En el caso del acero recubierto con BTSE (curva 2) el potencial es un poco más positivo (-475 mV) al inicio, aunque con el paso del tiempo este llega a un valor similar (-640 mV) al de la placa de acero lijado. En la placa con el polipirrol electrodepositado en medio de ácido nítrico (curva 3), el potencial disminuye, pero se mantiene 30 mV más positivo (-620 mV) que la placa sin recubrir (-650 mV). Esto indica el mejor comportamiento de la bicapa Acero/Ppy_{HNO3}/BTSE (curva 4), la cual inicia en -350 mV y después de 10000 segundos se estabiliza en potenciales más positivos (-550 mV) que el acero. La bicapa Acero/BTSE/Ppy_{HNO3} (curva 5) inicia a un potencial de -375 mV, pero después de 2500 segundos disminuye hasta alcanzar el mismo valor que la curva Acero/Ppy_{HNO3}. El mejor comportamiento se observó en la bicapa con el silano en la superficie, comprobando los resultados obtenidos con las curvas de polarización.

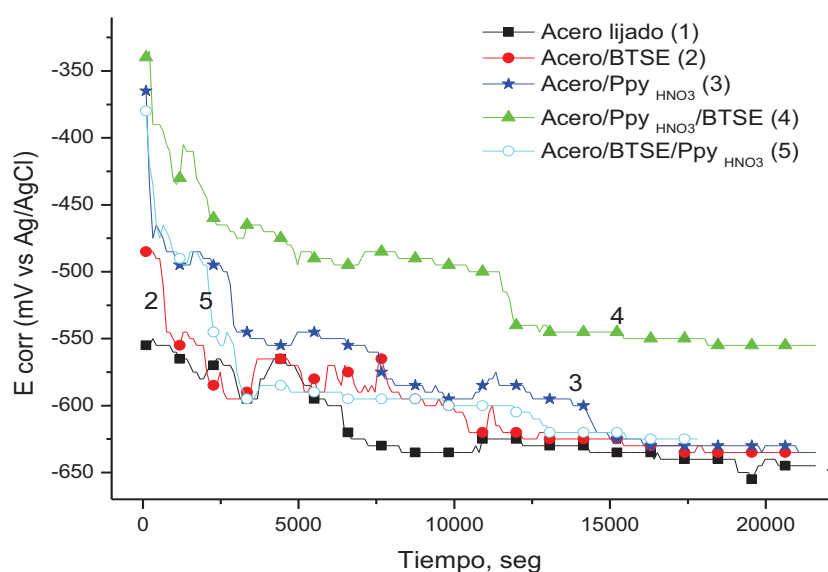
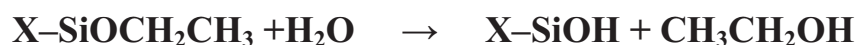


Figura 5.4.-Representación del potencial de circuito abierto vs el tiempo de inmersión en NaCl al 3% de sustratos de 1) acero, 2) acero/BTSE, 3) Acero/Ppy_{HNO3}, 4) Acero/Ppy_{HNO3}/BTSE y 5) Acero/BTSE/Ppy_{HNO3}.

Cuando el polipirrol fue electrogenerado en medio de ácido oxálico (figura 5.5), se obtuvieron resultados similares para casi todos los casos. Por ejemplo, cuando utilizamos como primera capa el polipirrol ya sea solo (curva 1) o después de adsorber el organosilano (curva 2), el potencial inicia en potenciales alrededor de -300 mV y aunque disminuye, éste se mantiene constante a -550 mV, es decir, 100mV más positivo que el acero al carbón sin tratamiento. El Acero/BTSE/Ppyox (curva 3) inicia a un potencial igual a -350 mV, pero a los 1000 segundos este decae hasta un potencial de -650 mV, igual al acero, sugiriendo que el polipirrol no es estable sobre el BTSE, por lo que se desprende, dejando al acero expuesto a la solución. En base de los resultados anteriores, podemos decir que el comportamiento Acero/BTSE/Ppyox o Acero/BTSE, no es estable y tiende a desprenderse. Esto puede deberse a que el BTSE se hidroliza tras largos tiempos de exposición a un medio acuoso. El proceso de hidrólisis del BTSE ha sido reportado por otros autores [3] mediante una reacción del tipo



De este estudio se concluye que aunque se observa un buen comportamiento de estas capas a tiempos cortos, sus propiedades anticorrosivas no se mantienen a lo largo del tiempo.

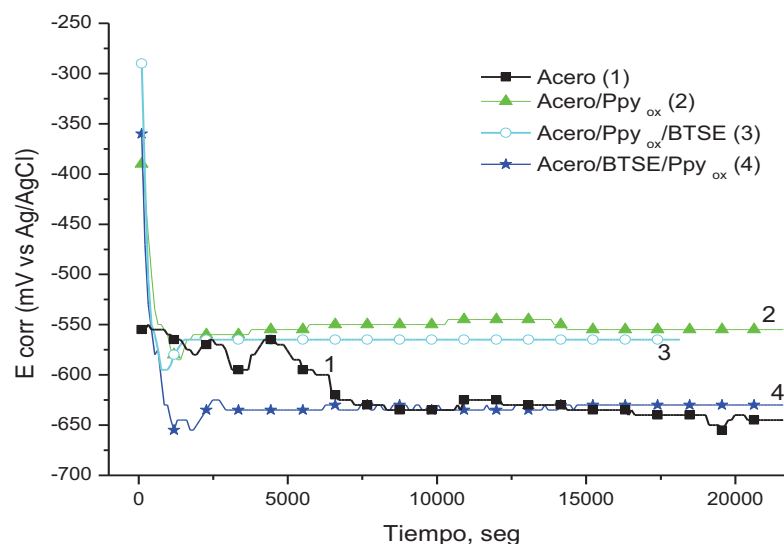
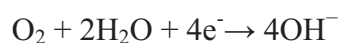


Figura 5.5.- Representación del potencial de circuito abierto vs el tiempo de inmersión en NaCl al 3% de 1) acero/Ppyox, 2) Acero/Ppyox/BTSE y 3) Acero/BTSE/Ppyox.

5.3. Disco Rotatorio

La voltametría de disco rotatorio, nos revelará la influencia de oxígeno en la estabilidad de los recubrimientos. Observando el comportamiento de la difusión de este a través de las capas. Al realizar el barrido en la dirección catódico puede ocurrir la siguiente reacción:



El aumento o disminución de la corriente debida a la reducción de oxígeno nos indicará la porosidad de las capas y en segundo lugar la posible extensión del proceso de oxidación del metal o corrosión.

5.3.1 Sección experimental

Se realizaron pruebas en disco rotatorio, en una celda de un arreglo de 3 electrodos, el electrodo de trabajo fue un disco de acero al carbono de un área de 1.76 cm^2 , como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito y como referencia, un electrodo de Ag/AgCl. Se empleó una disolución de NaCl al 3%, con y sin saturación de oxígeno, a 4 velocidades 500, 1000, 1500 y 2000 rpm. Las medidas electroquímicas se realizaron en potenciostato AutoPG UAM.

5.3.2 Resultados

La figura 5.6 muestra las curvas de polarización catódica del acero/BTSE a 1000 rpm para un medio en ausencia y saturado de oxígeno. La curva 1 se mantiene estable hasta un potencial de -1.4 V donde muestra un ligero aumento de la corriente catódica de (0.002 A). Al saturar el medio con O_2 (curva 2) la corriente catódica aumenta (-0.014 A)

El hecho de que la corriente catódica aumente al saturar la disolución con oxígeno evidencia que la reacción de reducción es esta, aparece aproximadamente al mismo potencial, mostrando solamente un aumento importante en la corriente debido al aumento de la concentración de este.

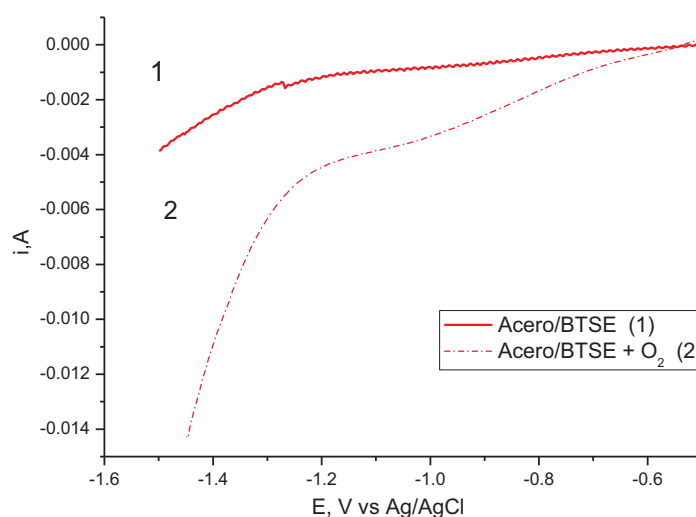


Figura 5.6.- Curvas de polarización catódica a una velocidad de 1000 rpm del Acero/BTSE en 1) ausencia y 2) presencia de oxígeno en la disolución.

La figura 5.7 muestra que la curvas en sentido catódico del acero y los diferentes recubrimientos a una velocidad de 1000 rpm, se observa que para todos los casos existe una disminución en la corriente, siendo más evidente para el sustrato de acero sin recubrir (-0.017 A), donde la reacción catódica se lleva a cabo a un potencial de -0.6 V. En las curvas 2, 3 y 4 se observa la reducción del polipirrol, las curvas son muy similares entre sí, y la corriente catódica alcanzada (-0.005 A) es mucho menor que la observada para el acero. Sugiriendo que al combinar las propiedades redox del polipirrol y tipo barrera del organosilano se obtienen recubrimientos que limitan la reducción de oxígeno y por la tanto la oxidación del acero.

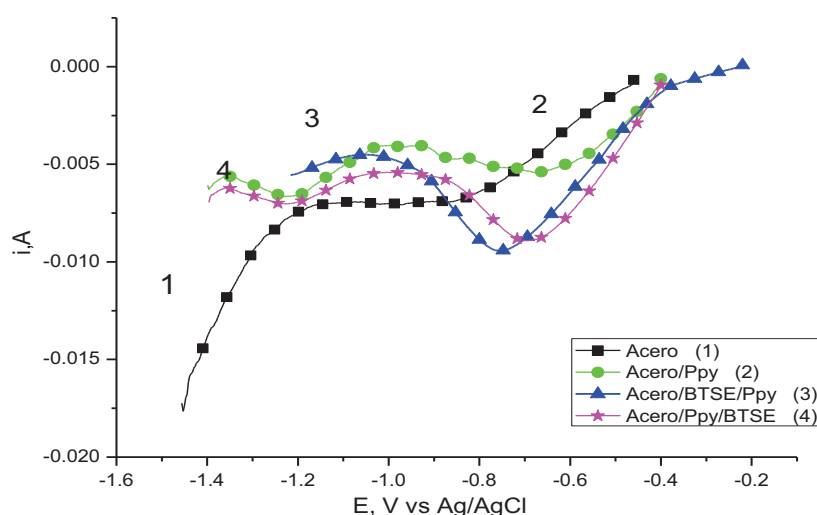


Figura 5.7.- Curvas de polarización catódica de 1) Acero, 2) Acero/Ppy. 3) Acero/BTSE/Ppy y 4) Acero/Ppy/BTSE a 1000 rpm en presencia de O_2 .

Para completar el estudio de las propiedades anticorrosivas de las distintas capas y bicapas preparadas realizamos un estudio por impedancia electroquímica para confirmar el posible mecanismo de corrosión.

5.4 Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica

Como se mencionó en el capítulo 3, esta técnica nos permite conocer los fenómenos electroquímicos que pueden ocurrir en función de las propiedades de los recubrimientos y en particular, dándonos información sobre el mecanismo de corrosión.

5.4.1 Sección experimental

Las medidas de impedancia se realizaron en un potenciostato marca AutoLAB 30. El intervalo de frecuencias medido fue de 10^{-2} a 10^5 Hz con una amplitud de ± 10 mV. Las medidas se realizaron a diferentes tiempos de exposición en una disolución de NaCl (tiempo 0, 1hr, 1 día – 5 días, 15 días y 21 días). Las placas se conservaron dentro de una solución fresca de NaCl al 3%, durante todo el tiempo (21 días) de análisis. Se utilizó como electrodo de trabajo las placas recubiertas, como contraelectrodo la misma celda (acero inoxidable), como referencia un electrodo de Ag/AgCl y una solución de NaCl al 3% como electrolito soporte.

5.4.2 Resultados

5.4.2.1 Acero

En la figura 5.8 se muestra la caracterización electroquímica del acero, en el medio de 3% NaCl a diferentes tiempos de inmersión, utilizando la técnica de impedancia. En los diagramas en el plano complejo o Nyquist (figura 5.8 A), se puede observar una serie de respuestas poco definidas que muestra la formación aparente de un semicírculo. En esta Figura, para 1 y 5 d, se presenta un ligero incremento en las magnitudes de impedancia (-50Ω), y su posterior disminución, para tiempos de 15 (-15Ω) y 21 d (-15Ω). Es importante mencionar, que las magnitudes de impedancia obtenidas en este caso son pequeñas, lo que permite sugerir una condición agresiva del medio, en el proceso de oxidación del acero.

En los diagramas de Bode de la figura 5.8 B, es posible observar cambios importantes en el ángulo, para los diferentes tiempos de inmersión. En esta figura, los valores máximos de Θ se observan en la región de bajas frecuencias (1 a 0.01 Hz), siendo mayor para un tiempo de 5 h. Tomando en consideración los valores de ángulo,

se puede pensar en el proceso de oxidación activa del acero. De manera general, de estos diagramas resulta muy difícil asignar el número de constantes de tiempo para el circuito equivalente, durante la oxidación del acero. Sin embargo, sugerir la presencia de dos constantes, ocurriendo en la región de bajas (1 a 0.01Hz) y altas frecuencias (100 a 10000 Hz), siendo ésta última debido a las propiedades dieléctricas de los óxidos de hierro formados en la superficie del acero.

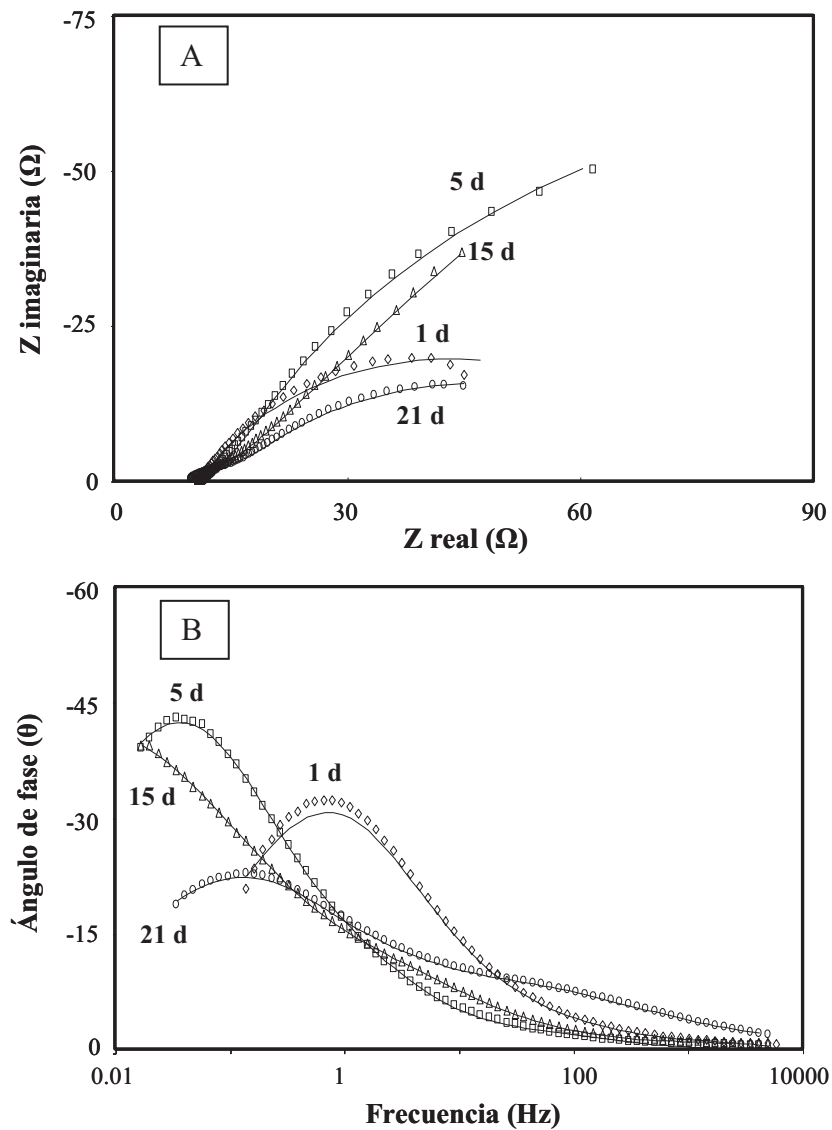


Figura 5.8.- Diagramas típicos de impedancia, A) Nyquist y B) Bode obtenidos a 1, 5, 15 y 21 días de inmersión del acero en 3% NaCl.

5.4.2.2 Acero/Ppy_{HNO3}

En la figura 5.9 se muestran los diagramas típicos de impedancia, del acero previamente modificado por la deposición electroquímica de polipirrol formado ácido nítrico (Ppy_{HNO3}), a diferentes tiempos de inmersión en 3% NaCl. En lo que concierne a los valores obtenidos de resistencia (200 Ω) en el diagrama de Nyquist (figura 5.9 A), para un tiempo inicial (1d), son mayores a los mostrados en la figura 5.8 A. Esto podría indicar que, al menos para este tiempo (1 d), es evidente la presencia del polipirrol en la superficie del acero. Posteriormente, la disminución en las magnitudes de impedancia, de 200 a 90 Ω , con el incremento del tiempo de inmersión, podrían ser asociadas a modificaciones en la cobertura del polipirrol; indicando probablemente una remoción parcial de éste, ya que los valores alcanzados para tiempos de 21 d (50 Ω), son muy similares a los obtenidos cuando el acero, se encuentra sin recubrimiento (curva 21 d de la figura 5.8 A). Este hecho podría ser debido a una falta de adherencia del polímero y/o a la permeación de iones agresivos hacia la superficie del acero. Entre estos iones se puede sugerir, a los iones cloruro, agua, oxígeno, entre otros.

En los diagramas de Bode (figura 5.9 B), para un tiempo de 1d, es posible observar una respuesta de tipo capacitiva, es decir, con valores de ángulo diferente de cero, en casi todo el intervalo de frecuencias. Esto podría indicar que existe un recubrimiento en la superficie del acero, el cual podría ser asociado al polipirrol, previamente depositado. Al incrementar el tiempo de inmersión, los espectros se modifican, obteniéndose una disminución en ángulo (-30 a -15), en todo el intervalo de frecuencias, siendo más importante para el caso de 21 d. Para este último, el comportamiento es muy similar, al obtenido para 21 d del acero (curva 21 d de la figura 5.8 B), indicando una condición de un acero sin recubrimiento a este tiempo de inmersión. De esta manera, se puede proponer que las propiedades protectoras del polipirrol, son menores para tiempos de 21 d.

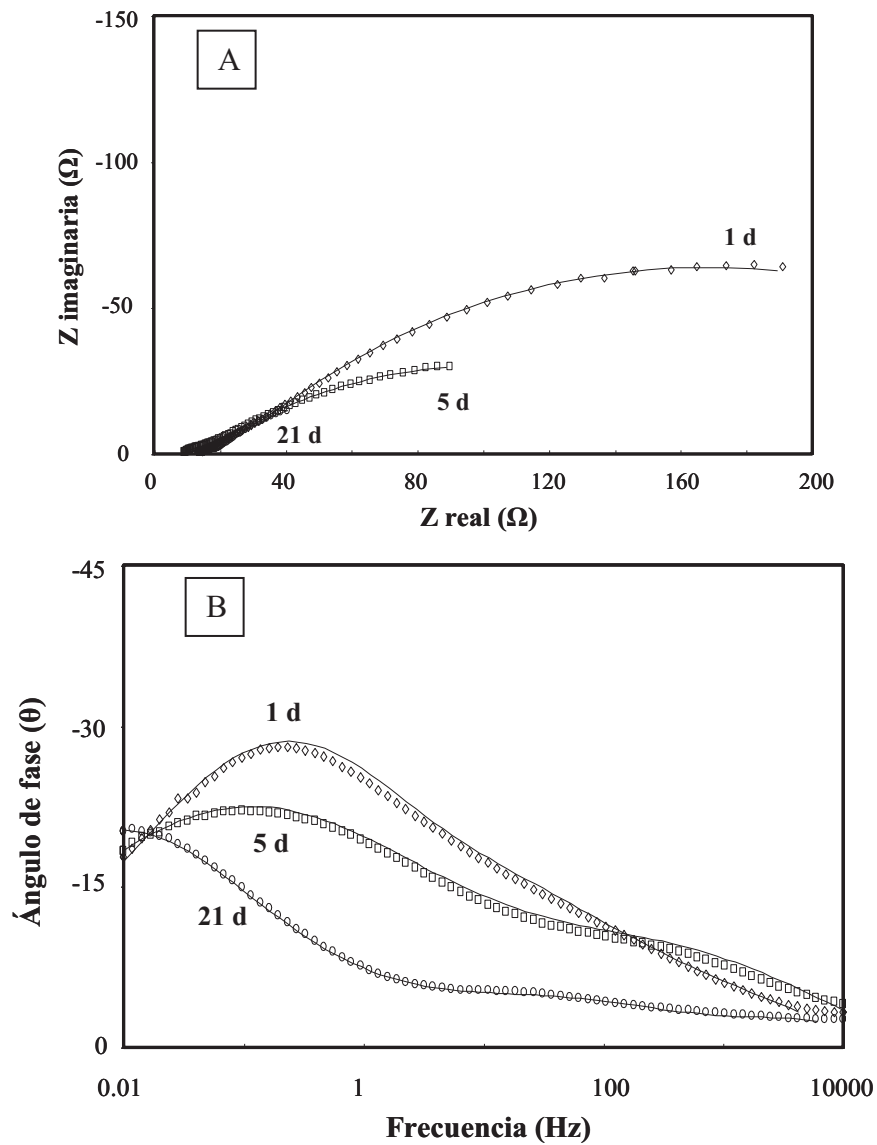


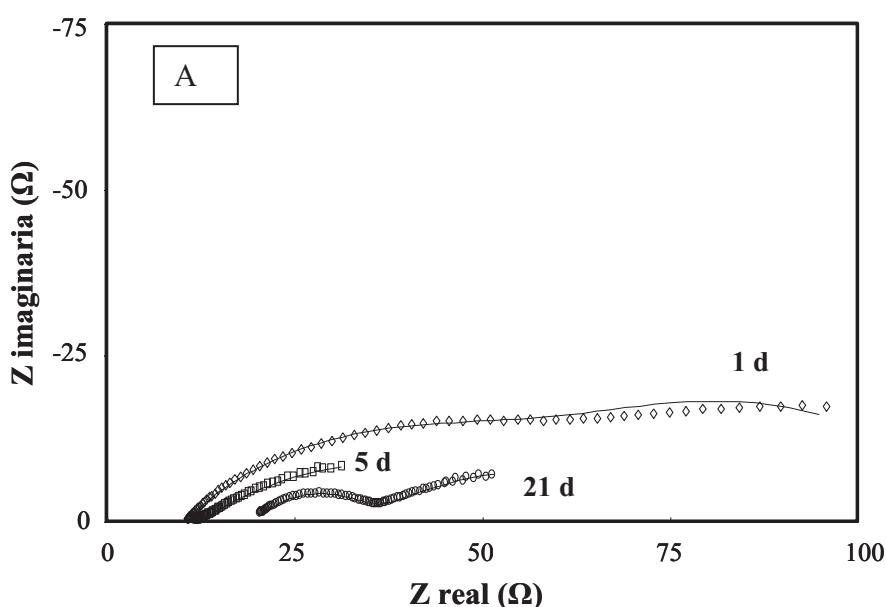
Figura 5.9.- Diagramas típicos de impedancia A) Nyquist y B) Bode, obtenidos a 1,5 y 21 días de inmersión del Acero/Ppy_{HNO3} en 3% NaCl.

5.4.2.3 Acero/Ppy_{HNO3}/BTSE

La figura 5.10 muestra los diagramas de Nyquist y bode para una bicapa de Acero/Ppy_{HNO3}/BTSE. En los diagramas de Nyquist (figura 5.10 A), es posible identificar que los valores de impedancia son mayores (100 Ω) para la condición inicial (1 d), los cuales disminuyen (30 y 50 Ω), para los tiempos de 5 y 21 d. Como fue discutido anteriormente, este incremento en las magnitudes reales, podría ser debido a la presencia del recubrimiento Ppy_{HNO3}/ BTSE. Cabe mencionar que los valores obtenidos son ligeramente menores (de 100 a 30Ω) que para aquellos evaluados en presencia de

Ppy (de 200 a 50 Ω) en la figura 5.9 A. Esto probablemente está relacionado, a que la deposición de silano, no disminuye la porosidad de las películas obtenidas durante la deposición de Ppy en ácido nítrico. Así mismo, esta falta de homogeneidad, disminuye las propiedades de adherencia en ambas películas, favoreciendo su remoción con el tiempo de inmersión.

En los diagramas de Bode (figura 5.10 B), se puede observar diferentes modificaciones en los valores de ángulo, conforme el tiempo de inmersión es mayor. Por ejemplo, la respuesta capacitiva mostrada para 1 d (curva en forma de campana), sugiere la presencia del Ppy/BTSE, y su posterior degradación, debido a que disminuyen los valores de ángulo (de -22 a -7). Cabe mencionar que para 1 d, se observa la presencia de al menos dos constantes de tiempo, a 0.1 y 10 Hz. Para esta última constante, el ensanchamiento podría indicar el traslapamiento de dos etapas en el proceso de oxidación del acero. Para 5 y 21 d la disminución en la cobertura de estas películas, y la disminución en los valores de ángulo, hace muy difícil identificar las constantes de tiempo. Este recubrimiento no es apto para proteger el acero en tiempos de exposición largos en un medio de cloruros.



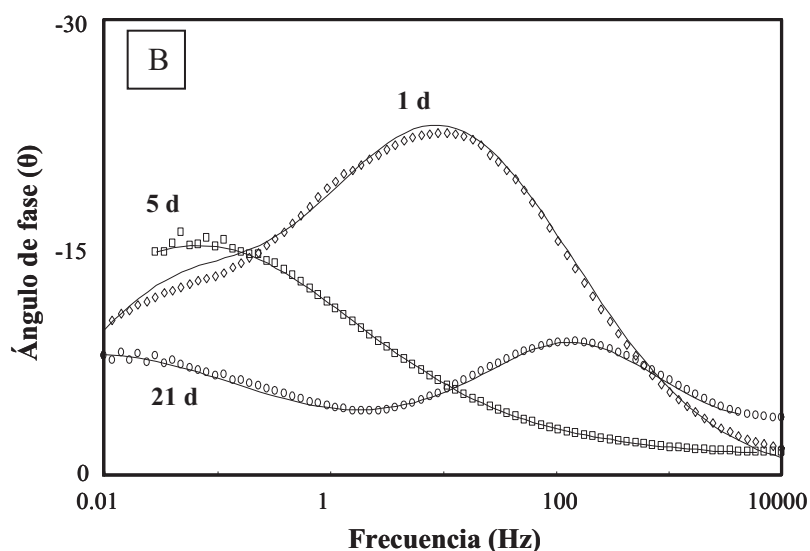


Figura 5.10.- Diagramas típicos de impedancia A) Nyquist y B) Bode, obtenidos a 1,5 y 21 días de inmersión del acero en 3% NaCl, en presencia de Ppy/BTSE.

5.4.2.4 Acero/Ppy_{ox}

En la figura 5.11, se muestra los diagramas de impedancia del acero modificado por la deposición electroquímica de polipirrol formado en medio de ácido oxálico (Ppy_{ox}), a diferentes tiempos de inmersión en 3% NaCl. En los diagramas de Nyquist (5.11 A), es posible observar una disminución (de 120 a 40 Ω) en las magnitudes de impedancia, a través de todos los tiempos de inmersión. El diagrama de Bode se presenta en la figura 5.11 B, se observa una disminución importante en el ángulo a frecuencias entre 1 a 100 Hz, donde de un valor de -22 para 1d disminuye a un valor de -5 para los tiempos de 15 y 21 d, sugiriendo la presencia de un fenómeno aparentemente resistivo. Mientras que a bajas frecuencias (0.01 a 10 Hz), se presenta la formación de una pendiente (comportamiento lineal), para los tiempos de 15 y 21 d, que podría ser debido a un proceso difusional (probablemente oxígeno molecular). Sin embargo, tomando en consideración las propiedades dieléctricas del Ppy y/o los óxidos formados, es posible suponer su contribución en la región de altas frecuencias (100 a 10000 Hz).

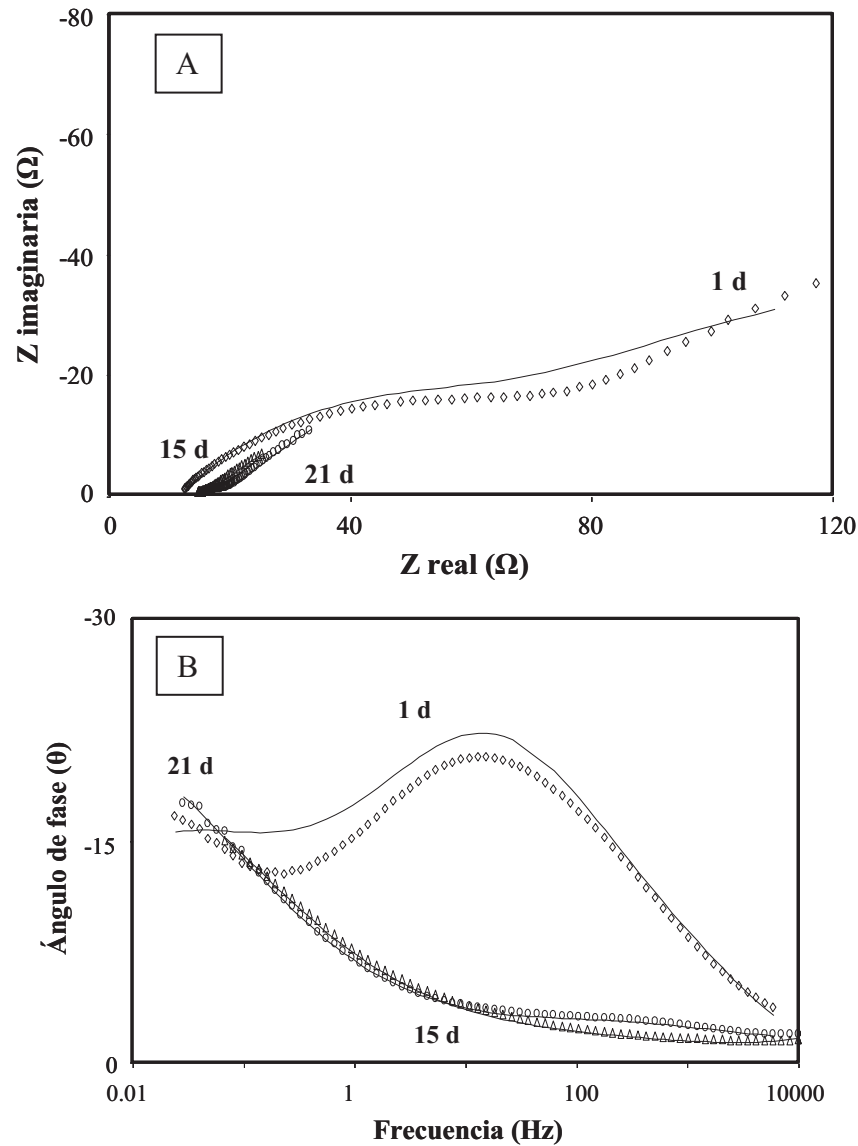


Figura 5.11.- Diagramas típicos de impedancia de Acero/Ppy_{ox}, A) Nyquist y B) Bode obtenidos a 1, 5, y 21 días de inmersión en 3% NaCl.

5.4.2.5 Acero/Ppy_{ox}/BTSE

En la figura 5.12, se muestra la caracterización por la técnica de la bicapa Acero/Ppy_{ox}/BTSE, expuesto a diferentes tiempos de inmersión en 3% NaCl. En los diagramas Nyquist (figura 5.12 A), es posible apreciar una disminución en las magnitudes de impedancia (de 100 a 50 Ω), conforme el tiempo de inmersión es mayor. En base a estos diagramas, es posible proponer que la capa de BTSE sobre Ppy no modifica en gran medida la porosidad del polímero; ya que los diagramas de Nyquist (figura 5.12 A), sugieren la oxidación del acero por acción del medio corrosivo.

En los diagramas de Bode (figura 5.12 B), se presenta una disminución en los valores de ángulo a través del tiempo a valores de frecuencia entre 10 y 1000 Hz, de -25 obtenido para el tiempo de 1 d a -7 para los tiempos de 5 y 21 d, tal como ocurre en las curvas de Ppyox (figura 5.11 B). Mientras que a una frecuencia de 0.01 a 0.1 Hz se forma una pendiente (comportamiento lineal) para un tiempo de 5d, que podría ser debido a un proceso de difusión de oxígeno molecular. De esta manera, se puede proponer que la sinergia esperada en el acoplamiento de ambas películas, no es la más adecuada para incrementar las propiedades de protección del acero en 3% NaCl.

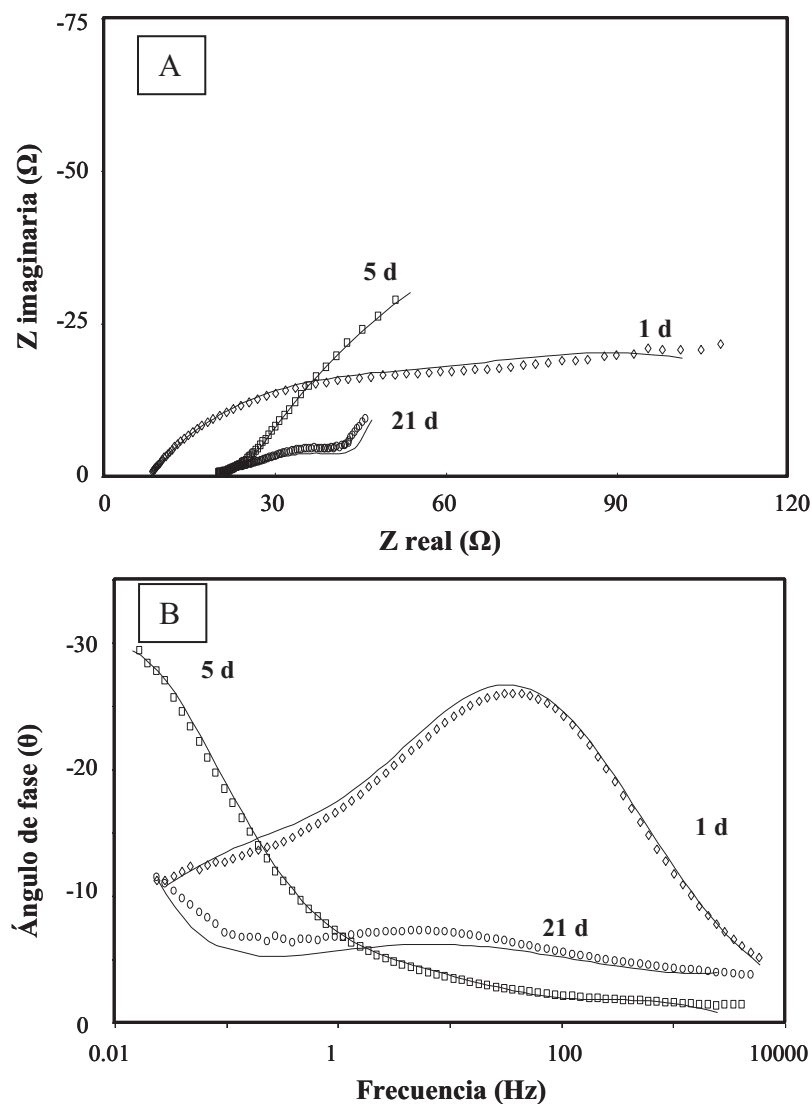
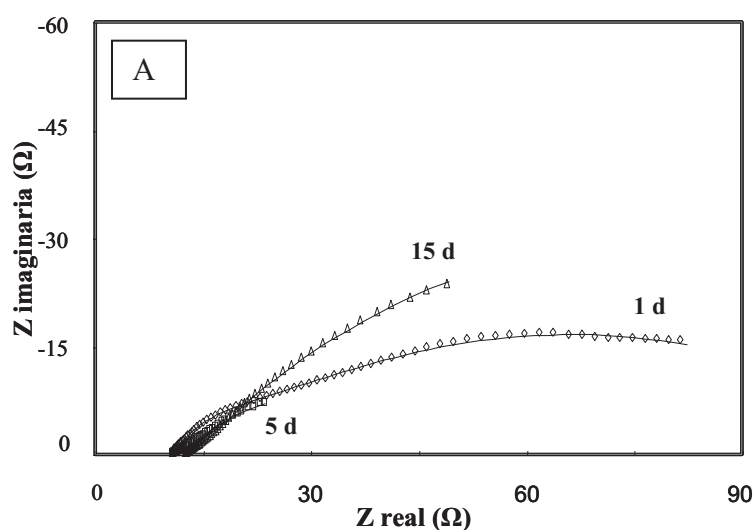


Figura 5.12.- Diagramas típicos de impedancia de Acero/Ppy ox / BTSE A) Nyquist y B) Bode, obtenidos a 1,5 y 21 días de inmersión del acero en 3% NaCl.

5.4.2.6 Acero/BTSE/Ppy_{HNO3}

En la figura 5.13 A se presentan los diagramas para Acero/BTSE/Ppy_{HNO3}, en donde es posible observar comportamientos muy similares a los mostrados en las figuras 5.8 A a 5.12 A, es decir una disminución en las magnitudes de impedancia, para tiempos mayores a 1 d. De manera general, estos hechos permiten proponer que para el tiempo de 1 d, el incremento en los valores de impedancia, son representativos del recubrimiento formado en el acero. Sin embargo, los resultados obtenidos sugieren que aun para Acero/BTSE/Ppy_{HNO3}, el recubrimiento muestra gran porosidad, permitiendo la difusión de iones agresivos, a través del recubrimiento. Este fenómeno, favorece la pérdida de adherencia del mismo con el tiempo de inmersión, por lo que existe una disminución en las magnitudes de impedancia. Probablemente la morfología de estos recubrimientos, presenta gran porosidad, influyendo en la inestabilidad de los mismos.

En los diagramas de Bode (figura 5.13 B), los cambios de los espectros con el tiempo son más evidentes, observándose un incremento en ángulo para un tiempo de 1d, en casi todo el intervalo de frecuencias. Mientras que para los tiempos de 5 y 15 d, se presenta una disminución en los máximos de ángulo entre frecuencias intermedias a altas (10 a 1000 Hz); siendo evidente el máximo de ángulo observado a bajas frecuencias (0.1 a 1 Hz).



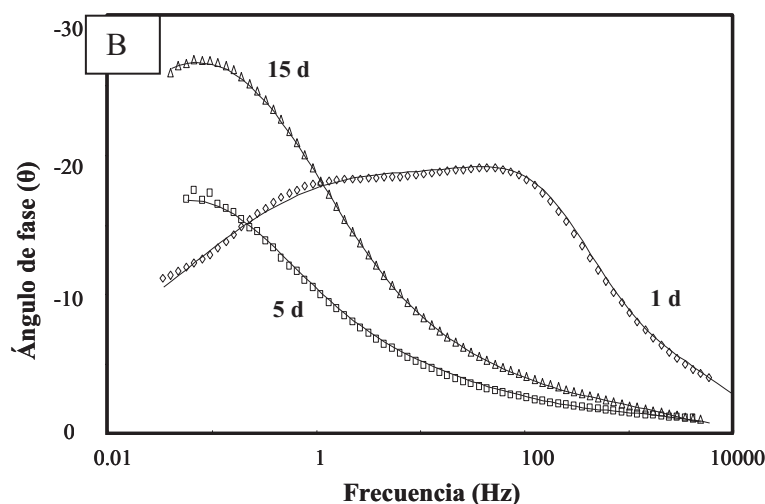


Figura 5.13.- Diagramas típicos de impedancia de Acero/BTSE / Ppy HNO_3 A) Nyquist y B) Bode obtenidos a 1,5 y 15 días de inmersión del acero en 3% NaCl.

5.4.2.7 Acero / BTSE / Ppy ox.

La caracterización de Acero/BTSE/Ppyox por la técnica de impedancia, se muestra en la Figura 5.14. En los diagramas de Nyquist (figura 5.14 A) se observa que los valores de impedancia disminuyen a través del tiempo, de 75Ω obtenidos para 1 d a valores de 30 y 45Ω para 5 y 15 d.

En los diagramas de Bode (figura 5.14 B), se observa una disminución en los valores de ángulo (de -15 a -5) entre altas y medianas frecuencias (100 a 1 Hz) a través del tiempo. Existe un incremento en los valores de ángulo (-30 y -20) a bajas frecuencias (0.01 a 0.1 Hz) para los tiempos de 5 y 15 d. Podemos visualizar que existe un incremento en ángulo en la región de altas a frecuencias intermedias (100 a 10000 Hz), cuyo comportamiento capacitivo podría estar asociado a las características del recubrimiento. Posteriormente, existe una disminución en los valores (-3) para los tiempos de 5 y 15 d. Los cambios en los valores de ángulo, son consistentes con la pérdida parcial en la cobertura de los recubrimientos de BTSE / Ppyox, los cuales son originados por las condiciones agresivas utilizadas, durante la deposición del polímero, sea en ácido nítrico y/o oxálico.

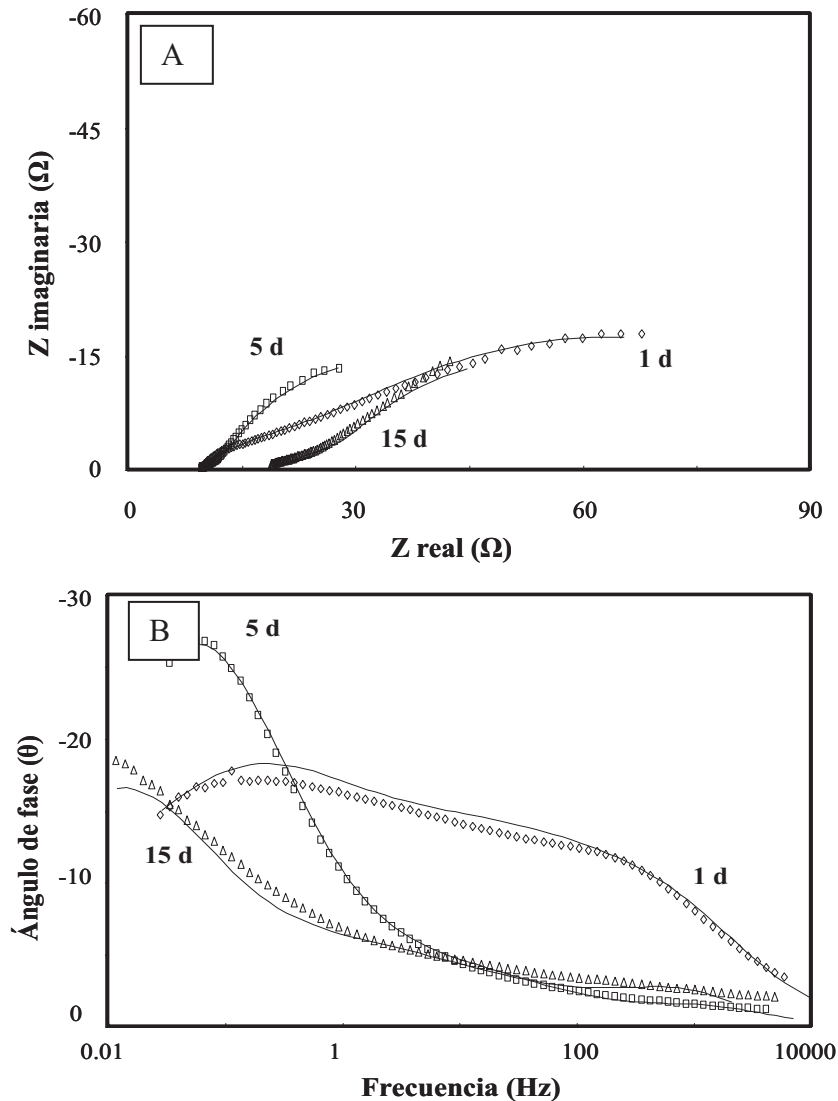


Figura 5.14.- Diagramas típicos de impedancia de Acero/BTSE / Ppy ox A) Nyquist y B) Bode, obtenidos a 1,5 y 15 días de inmersión del acero en 3% NaCl.

Para discutir el proceso de oxidación del acero con y sin recubrimientos de Ppy y BTSE, se lleva a cabo la simulación de los diagramas de impedancia obtenidos experimentalmente, utilizando el circuito equivalente mostrado en la figura 5.15. Este circuito considera la presencia de tres constantes de tiempo.

Donde:

R_s = Resistencia debido a la solución

Q_c y R_c (R_1) = Capacitancia y resistencia debido al recubrimiento

Q_{dl} y R_{ct} (R_2) = Capacitancia de la doble capa y resistencia a la transferencia de carga.

Q_d y R_d (R_3) = describen la respuesta de la impedancia de la difusión de oxígeno molecular

La línea continua indicada en las figuras 5.8 a 5.14, representa el ajuste obtenido, en el cual se puede observar la concordancia obtenida, utilizando el programa de Boukamp [4].

En la Tabla 5.5, se resumen los valores de los parámetros eléctricos obtenidos, del ajuste de los diagramas de impedancia, bajo los diferentes recubrimientos utilizados.

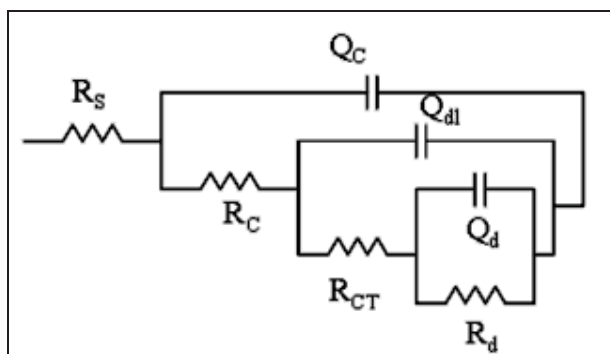


Figura 5.15.- Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los diagramas de impedancia, utilizando el programa Boukamp.

Tabla 5.5.- Valores de los parámetros involucrados en el circuito equivalente de la figura 5.15, utilizando el programa de Boukamp.

	Time	R_s	C_c	R_c	C_{dl}	R_{tc}	R_d
	[días]	(Ω)	(μF)	(Ω)	(μF)	(Ω)	(Ω)
Acero	21	9.5	867.1	8.2	39591.3	42.8	20.2
Acero/Ppy _{HNO3}	21	12.9	24.8	0.93	1106.7	5.8	86.8
Acero/Ppy _{HNO3} /BTSE	21	18	2.2	2.4	114.9	14.9	43.6
Acero/Ppyox	21	15.2	4.3	0.5	227.1	4	162.9
Acero/Ppyox/BTSE	21	21	3.3	2.02	2778.4	27.7	45
Acero/BTSE/Ppy _{HNO3}	15	12.5	150.8	0.5	15804.2	16.5	139.4
Acero/BTSE/Ppyox	15	18.9	106.4	1.5	17801.3	13.1	50

Los valores de R_s en todos los recubrimientos son muy similares (mismo orden de magnitud), excepto el del acero, el cual reporta un valor de 9.5 Ω . Todos los valores de la capacitancia del recubrimiento (C_c) son pequeños comparados con los del acero, debiéndose probablemente a modificaciones en las propiedades de los diferentes recubrimientos. Los valores tan pequeños en la resistencia debida al recubrimiento (R_c) sugiere el desprendimiento de éste y el valor reportado para el acero (8.2) se debe al

crecimiento de una capa de óxido en la superficie. Respecto a la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), es posible observar un aumento en el valor del acero, posiblemente asociado a la disminución del área activa del acero (formación de un óxido).

Los valores de resistencia de transferencia de carga (R_{tc}), son representativos de materiales que presentan gran porosidad. Las características porosas de estos recubrimientos, favorecen la permeación de iones, que promueven la oxidación del acero, modificando las bicapas. Los valores de la resistencia a la difusión (R_d) de oxígeno molecular son pequeños, lo que sugiere la formación de una capa de óxido para todos los casos.

5.5 Estudio de corrosión en cámara de niebla salina

Este estudio nos permite conocer de manera rápida el comportamiento de los recubrimientos en un ambiente corrosivo (saturado de NaCl).

5.5.1 Sección experimental

Se introdujeron las muestras de los diferentes recubrimientos sobre acero en una cámara salina (NaCl al 3%) por 72 hrs. Después de este tiempo se analizaron los sustratos por SEM y se realizaron estudios de polarización lineal en NaCl al 3%, de donde se obtienen, por la representación de Tafel, los valores de velocidad de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), resistencia de polarización (R_p) y velocidad de corrosión en mdd.

5.5.2 Resultados

5.5.2.1. Estudios de SEM

La figura 5.16 muestra una imagen del acero después de su exposición en el medio agresivo, donde observamos una corrosión masiva del material. Se observan algunas picaduras y depósitos de cloruros en la superficie.

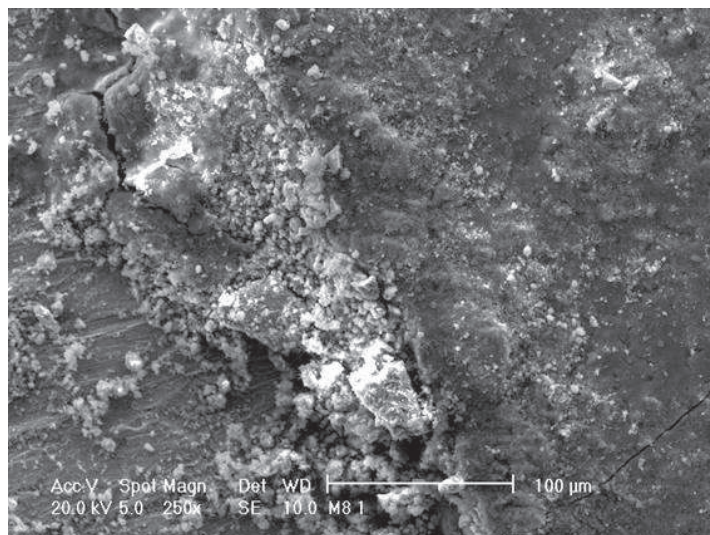


Figura 5.16.- Micrografía de SEM de la capa de Acero

Cuando el BTSE es adsorbido sobre el acero, Acero/BTSE (figura 5.17), el estudio de SEM revela que el material sufre un menor deterioro que el acero, observándose pequeñas picaduras ($\approx 10 \mu\text{m}$) en algunas zonas. Esto indica que el BTSE no se adsorbe de manera uniforme sobre el acero, dejando área expuesta a los iones cloruro.

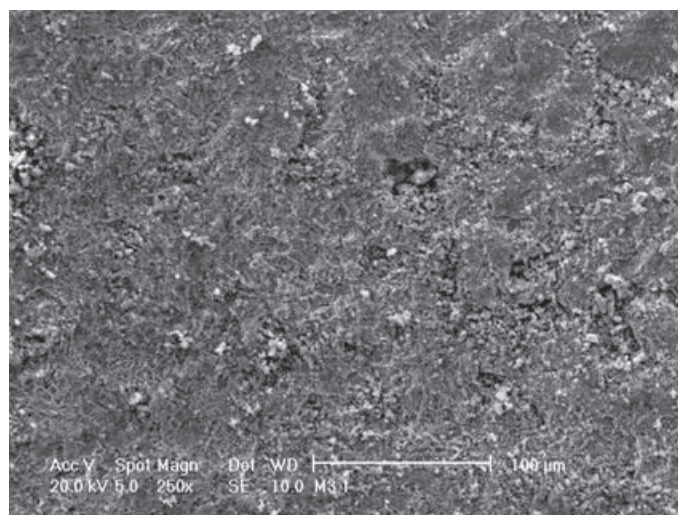


Figura 5.17.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/BTSE

En la figura 5.18 se presenta la micrografía del Acero/Ppy_{HNO₃} antes (A) y después (B) de la exposición en cámara salina. Se puede observar que la capa de polipirrol formada en medio nítrico sufre un desgaste después del tiempo de exposición, ya que el recubrimiento no conserva la misma morfología que antes de exponerse (A) al

medio agresivo. El depósito, aunque conserva su estructura granular, como antes de introducirla en la cámara (figura 5.18 A), se observa desgastado y en algunas zonas existe la formación de pequeños abultamientos que provocan el desprendimiento del polipirrol del sustrato metálico.

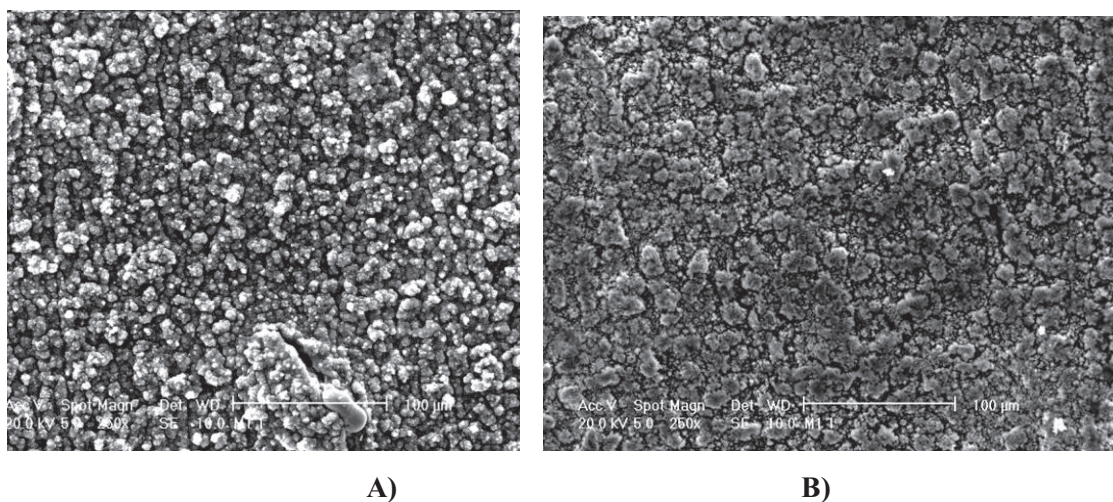


Figura 5.18.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/Ppy_{HNO3} A) antes y B) después de la exposición en la cámara salina.

El mismo fenómeno se observa en la micrografía de SEM de la capa de polipirrol formada en ácido oxálico, Acero/Ppy_{ox}, (figura 5.19), es donde, a simple vista se mantiene intacto, pero tomando en cuenta los resultados obtenidos de impedancia, se sugiere que la capa permite el paso de iones agresivos y el acero es corroído.

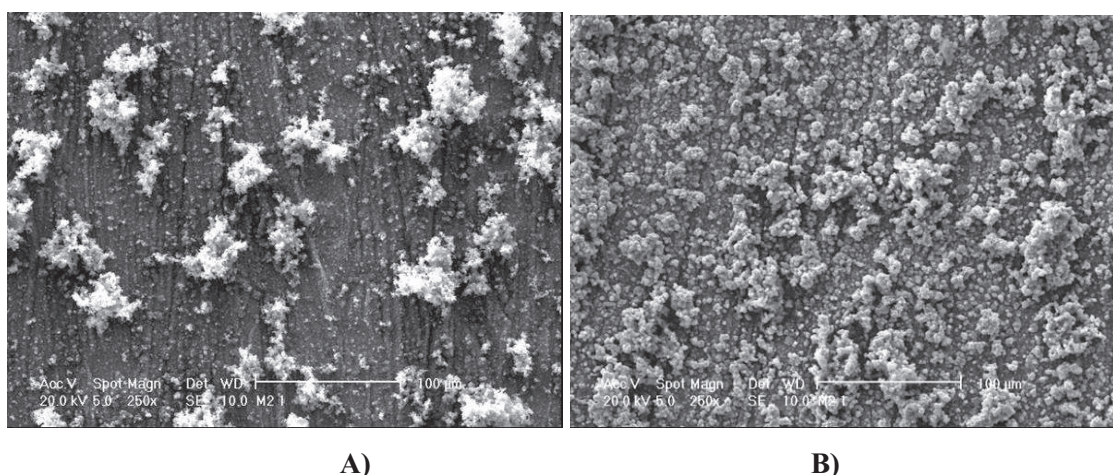


Figura 5.19.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/Ppy_{ox} A) antes y B) después de la exposición en la cámara salina.

Cuando exponemos las bicapas formadas entre el polipirrol formado en medio de ácido nítrico y el BTSE, Acero/BTSE/Ppy_{HNO3} (figuras 5.20), la micrografía muestra que a simple vista el recubrimiento no sufre deterioro, pero se comprobó por técnicas como impedancia que este recubrimientos muestran gran porosidad, permitiendo la difusión de iones agresivos, a través del recubrimiento.

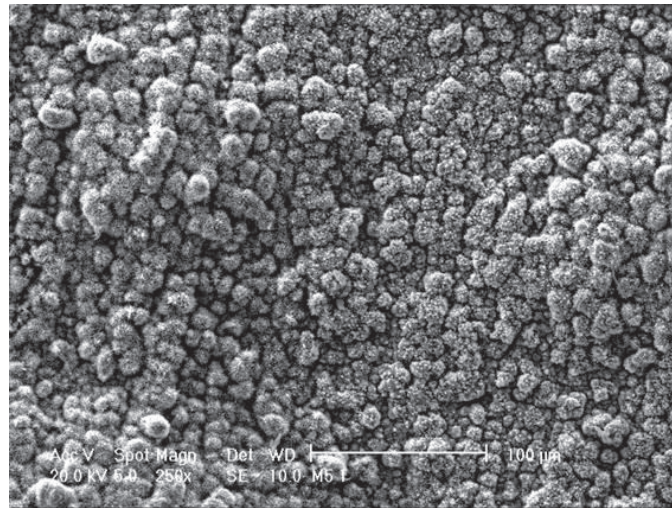


Figura 5.20.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/BTSE/Ppy_{HNO3}

Cuando el BTSE se encuentra en la capa superior (figura 5.21), los estudios de SEM muestran que la capa Acero/Ppy_{HNO3}/BTSE se degrada, dejando zonas expuestas a iones agresivos.

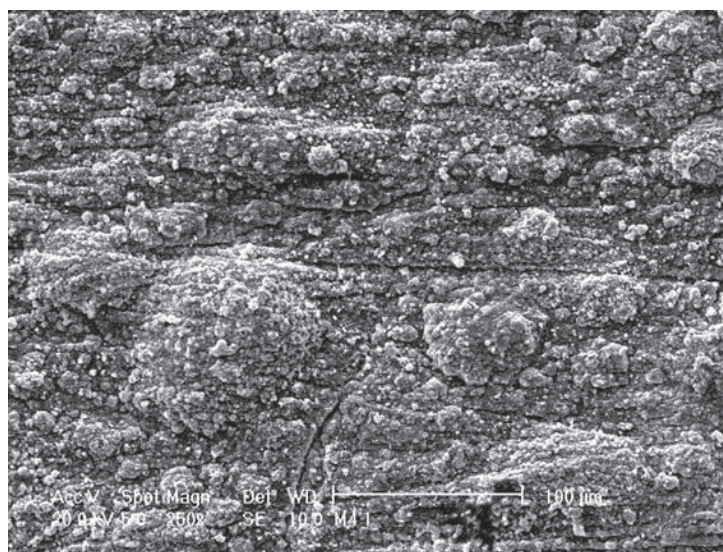


Figura 5.21.- Micrografía de SEM de la capa de Acero /Ppy_{HNO3}/BTSE

En las bicapas entre el polipirrol formado en medio de oxálico y el BTSE, Acero/Ppyox/BTSE (figura 5.22), y Acero/BTSE/Ppyox (figura 5.23) se observa en ambos casos depósitos desgastados después del tiempo de exposición en la cámara salina. El depósito de polipirrol en la figura 5.22 se observa mas compacto en comparación con el depositado en medio de NO_3^- (figura 5.21). Pero al analizar los datos de impedancia, estos indican que los iones cloruro penetran en la bicapa formando una capa de oxido en la superficie del acero.

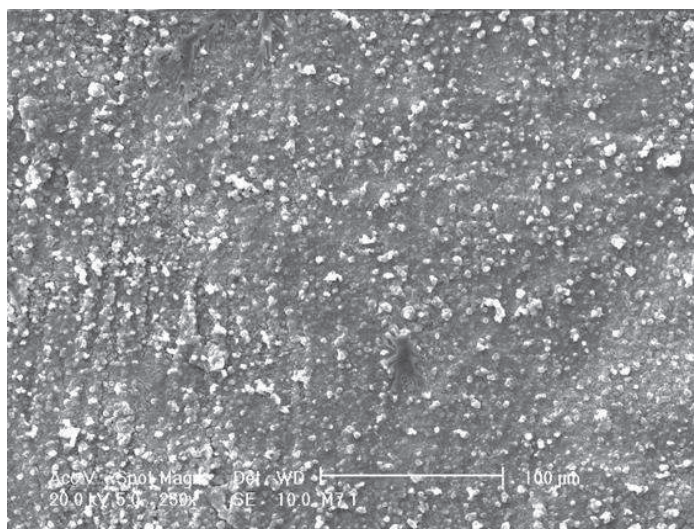


Figura 5.22.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/Ppy_{ox}/BTSE

En la micrografía de la capa Acero/BTSE/Ppyox (figura 5.23), se observa la estructura globular del depósito del polipirrol. No se observan delaminaciones, ni la formación de abultamientos que indiquen que la capa se desprendió, por lo que este recubrimiento presenta un buen comportamiento anticorrosivo cuando es expuesto a tratamiento tan agresivo como la cámara de niebla salina.

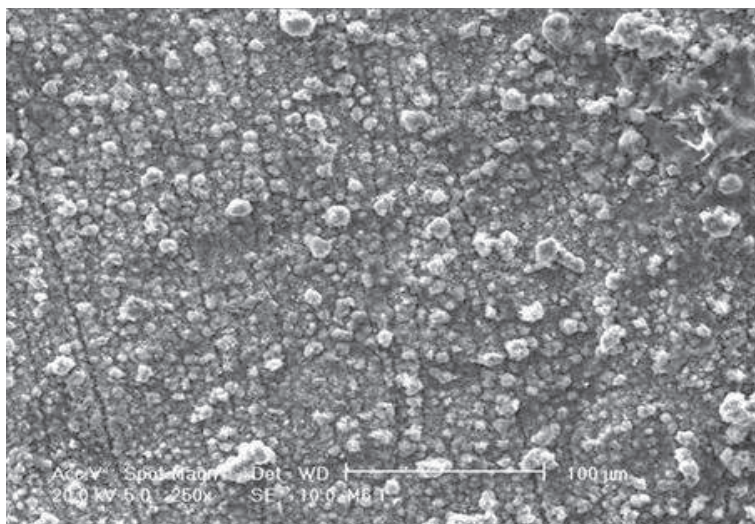


Figura 5.23.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/BTSE/Ppy_{ox}

5.5.2.2. Estudios de polarización lineal

Después de exponer las placas en la cámara salina por un periodo de 72 hrs se realizaron las curvas de polarización

En la tabla 5.6, se reagrupan los parámetros obtenidos (i_{corr} , E_{corr} , R_p y mdd) de las curvas de polarización.

En los valores de i_{corr} se confirma lo visto en las micrografías de acero (figura 3.41) y del acero/BTSE (figura 3.42) donde los valores son de un orden de 1×10^{-1} y los potenciales de corrosión son iguales (-530 mV). Esto significa que el BTSE no ofrece ninguna protección al acero. Cuando se electrodepositó pirrol sobre el acero, ya sea formado en medio de ácido nítrico o en medio de ácido oxálico, las velocidades de corrosión disminuyen a valores de 1.07×10^{-4} y 3.89×10^{-5} , es decir 4 órdenes de magnitud menor que el acero. Los potenciales de corrosión se desplazan hacia valores más nobles (-460mV). Ambos recubrimientos presentan buenos valores de resistencia de polarización (1×10^5) y velocidades de corrosión en mdd muy pequeñas, es decir, 4 órdenes de magnitud menores que al acero. Las propiedades protectoras del BTSE mejoran cuando se electrodeposita el Ppy sobre él, ya que los valores obtenidos en las resistencias de polarización de Acero/BTSE/Ppy_{HNO3} y Acero/BTSE/Ppy_{ox}, (1.6×10^5 y 3.9×10^5 respectivamente), son 3 órdenes de magnitud mayor con respecto al Acero/BTSE (2.09×10^2). Este comportamiento corresponde a lo observado en las micrografías de SEM de las figuras 5.20 y 5.23. De las bicapas Acero/Ppy_{HNO3}/BTSE y Acero/Ppy_{ox}/BTSE, la segunda es la que mejores propiedades anticorrosivas presenta,

como ya se había visto en la micrografía de SEM (figura 5.22), con una velocidad de corrosión de 1.6×10^{-5} y un potencial más noble (-412 mV) con respecto al acero, más de 100 mV.

Tabla 5.6.- Parámetros obtenidos de la representación de Tafel de sustratos de acero al carbón 3 días en cámara de niebla con NaCl al 3%.

Acero	camara de niebla salina	icorr , mA	Ecorr, mV	Rp Ω/cm^2	mdd	icorr, mA Antes de exposición	Ecorr, mV Antes de exposición
Ac lijado		1.29E-01	-530	2.10E+02	1.04E+02	3.47E-02	-478
Ac/BTSE/Ppy ox		4.67E-05	-453.7	3.94E+05	3.76E-02	6.46E-05	-475
Ac/ BTSE/Ppy HNO3		1.78E-04	-530	1.64E+05	1.43E-01	4.68E-05	-351
Ac/Ppy ox/BTSE		1.59E-05	-412	7.83E+05	1.28E-02	9.66E-06	-317.4
Ac/Ppy HNO3/BTSE		2.57E-04	-565	1.07E+05	2.07E-01	7.08E-05	-299

Después de analizar las micrografías y los parámetros obtenidos de la representación de Tafel, se observa que el recubrimiento que presenta el mejor comportamiento en el estudio de corrosión acelerada es la bicapa Acero/Ppyox/BTSE. Comparando con los valores obtenidos antes de la cámara salina, existe un pequeño deterioro que se refleja en una disminución de un orden en la velocidad de corrosión y un desplazamiento de 100 mV hacia potenciales más negativos. Demostrando, una vez más que la combinación de las propiedades anticorrosivas del polipirrol y el BTSE forman un recubrimiento estable a tiempos largos de exposición.

5.6 Exposición de especímenes 7 días en NaCl al 3%

Los ensayos de exposición de los recubrimientos en una disolución de NaCl, consisten en sumergir el metal en un medio salino y, después de algún tiempo, estudiar sus propiedades, como su morfología (SEM) o la velocidad de corrosión.

5.6.1 Sección experimental

Para comprobar los resultados en ambientes corrosivos de Cl^- , se dejaron los sustratos recubiertos en una disolución al 3% de NaCl por 7 días. Una vez retirados se analizaron por SEM y se obtuvieron sus velocidades de corrosión por el método de representación de Tafel.

5.6.2 Resultados

5.6.2.1 Estudios de SEM

En la superficie del acero al carbón sin recubrir, la micrografía de SEM (figura 5.24) presenta una corrosión masiva en la superficie, con algunas picaduras del orden de un diámetro de 20 μ m.

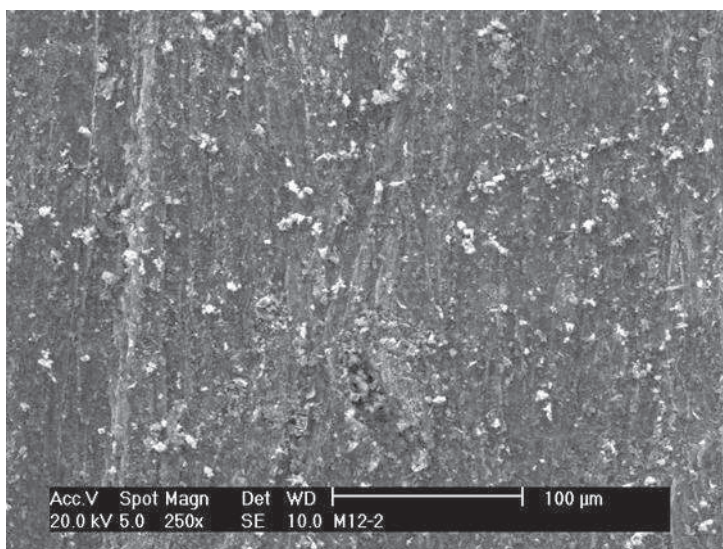


Figura 5.24.- Micrografía de SEM de placa de Acero después de 7 días en NaCl al 3%

Cuando se adhiere un organosilano en la superficie (Acero/BTSE), la micrografía de SEM (figura 5.25), presenta un deterioro del recubrimiento mostrando zonas ya expuestas al ambiente y zonas donde se observa el inicio de delaminación. Esto puede deberse a que cuando el organosilano es expuesto a un medio acuoso, tiende a hidrolizarse y por consecuencia se pierde el enlace con el metal ocasionando que se pierda la protección. Aunque existen zonas donde el organosilano continúa presente después del tiempo de exposición. Esto es confirmado por el análisis EDAX (figura 5.26) correspondiente, donde se constata la señal del Si para esa zona en particular.

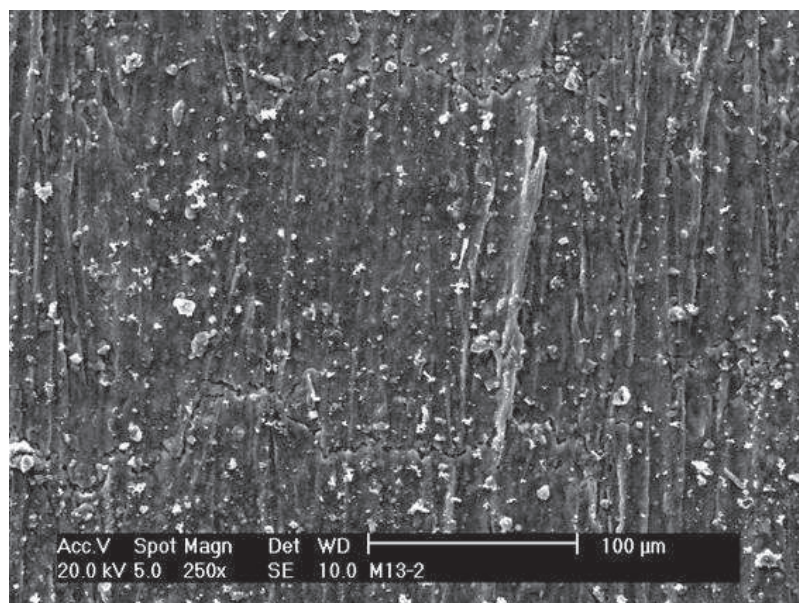


Figura 5.25.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/BTSE después de 7 días en NaCl al 3%

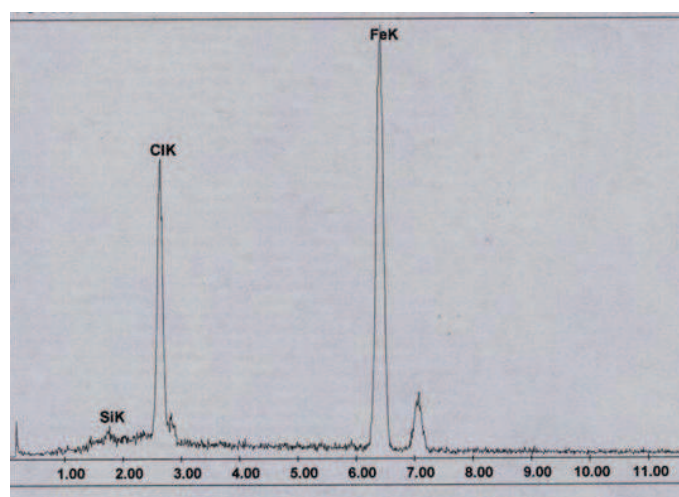


Figura 5.26.- Análisis de EDAX de la capa de Acero/BTSE después de 7 días en NaCl al 3%

En la figura 5.27 se muestra el estudio de SEM de la placa con la bicapa Acero/BTSE/Ppy_{OX} después de retirarla del medio de Cl⁻. Se observa una capa compacta y poco deteriorada.

En el análisis EDAX (Figura 5.28) se observan trazas de silicio, lo que nos indica que después del tiempo de exposición, la capa de polipirrol sirve de barrera para evitar que el silano se hidrolice y así la bicapa mantenga sus propiedades anticorrosivas.

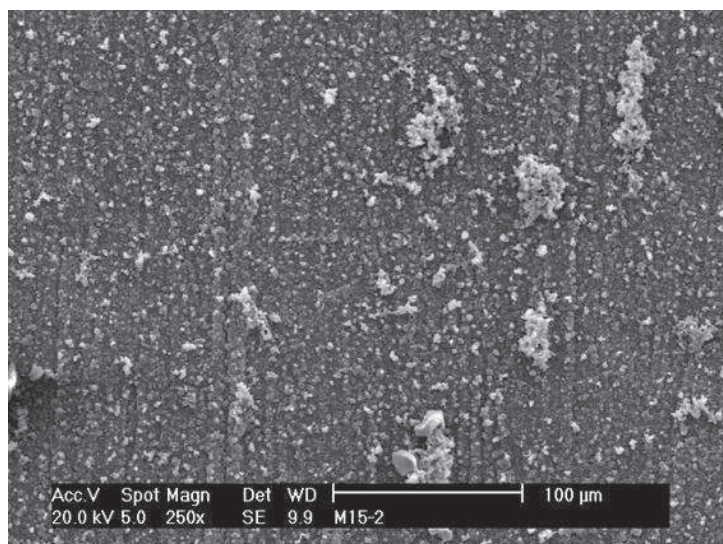


Figura 5.27.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/BTSE/Ppy ox después de 7 días en NaCl al 3%

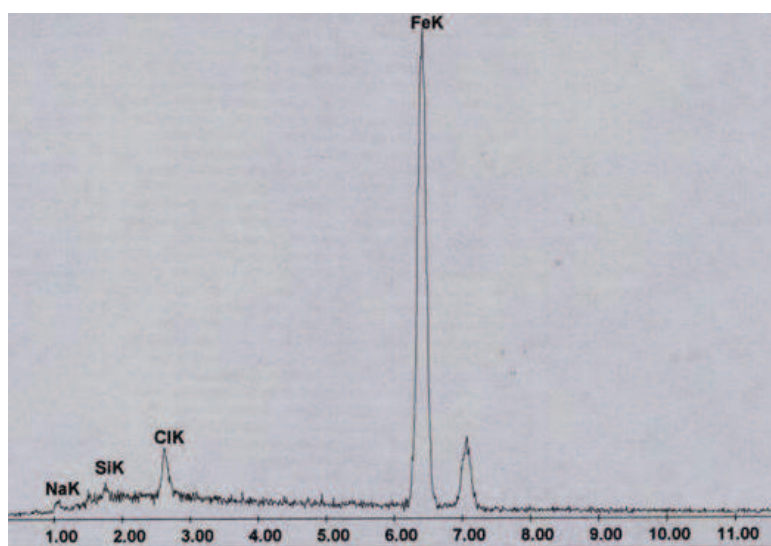


Figura 5.28.- Análisis de EDAX de la capa de Acero/BTSE/Ppy ox después de 7 días en NaCl al 3%

Para el caso de la bicapa Acero/Ppyox/BTSE, el estudio de SEM (Figuras 5.29), muestra una capa compacta y no muestra ningún deterioro. Además de que el análisis EDAX (figura 5.30) muestra una señal de silicio mucho mayor que la bicapa Acero/BTSE/Ppyox, confirmando la estabilidad del silano sobre el polipirrol en un ambiente salino.

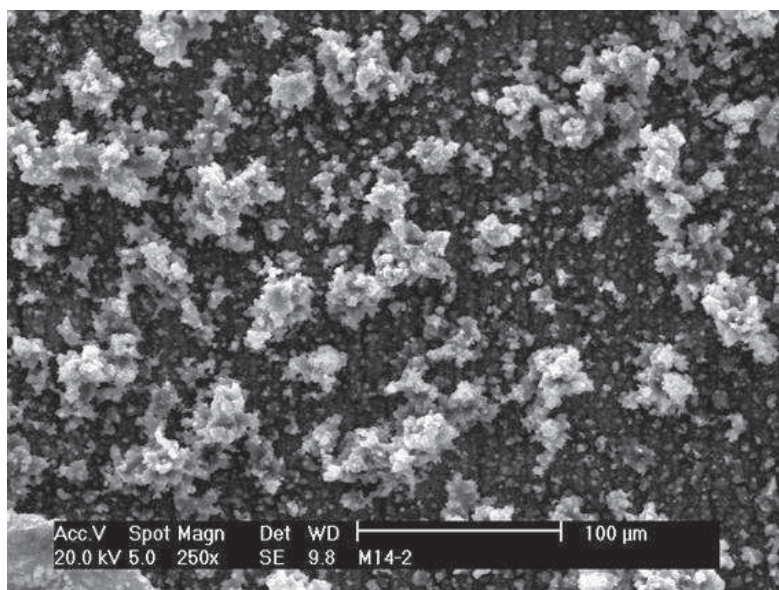


Figura 5.29.- Micrografía de SEM de la capa de Acero/Ppy ox/BTSE después de 7 días en NaCl 3%

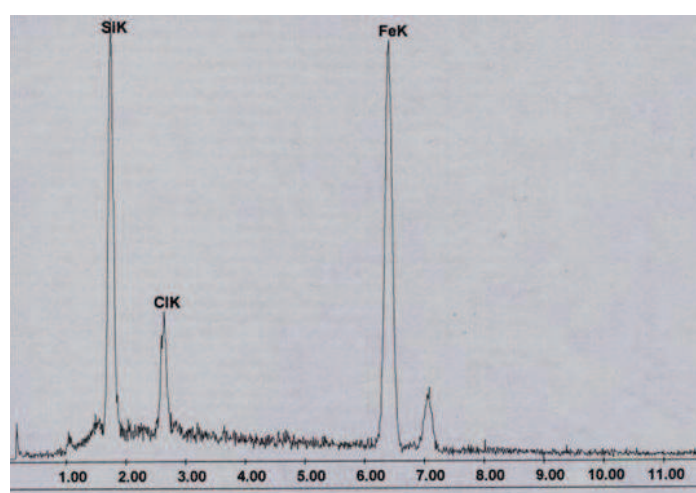


Figura 5.30.- Análisis de EDAX de la capa de Acero/Ppy ox/BTSE después de 7 días en NaCl 3%

5.6.2.2 Estudios de polarización lineal

En la tabla 5.7, se reagrupan los parámetros obtenidos (i_{corr} , E_{corr} , R_p y mdd) de las curvas de polarización.

Las velocidades de corrosión del acero y Acero/BTSE, confirman lo observado en las micrografías de las figuras 5.24 y 5.25, con valores de un orden 1×10^{-1} . Sin embargo existe un desplazamiento hacia potenciales más nobles (-508 mV) con respecto al acero

(-546 mV), lo que nos indica la presencia del recubrimiento. Cuando el acero es recubierto con polipirrol, la velocidad disminuye 3 órdenes de magnitud (1.23×10^{-5}) y el potencial de corrosión se desplaza a valores más positivos. La resistencia de polarización aumenta con respecto al Acero/BTSE a un valor de 2.44×10^5 y se obtiene una velocidad en mdd de 9.91×10^{-2} , lo que demuestra que este recubrimiento se reduce permitiendo la oxidación del acero. El comportamiento de las bicapas Acero/BTSE/Ppyox y Acero/Ppyox/BTSE es muy similar entre ambos, con velocidades de corrosión de un orden 1×10^{-5} y un desplazamiento hacia potenciales más nobles, lo que se confirma con las micrografías de las figuras 3.52 y 3.54, donde se observan recubrimientos estables y sin picaduras. La bicapa Acero/Ppyox/BTSE reporta los valores más elevados de R_p , 1.27×10^6 y las velocidades de corrosión en mdd más pequeñas (9.2×10^{-3}) con respecto al acero.

Tabla 5.7.- Parámetros obtenidos de la representación de Tafel de sustratos de acero al carbón 7 días en NaCl al 3%.

Acero al carbón 7 días en NaCl	i_{corr} , mA	E_{corr} , mV	R_p Ω/cm^2	mdd	i_{corr} , mA Antes de exposición	E_{corr} , mV Antes de exposición
Ac lijado	2.09E-01	-546	8.42E+01	1.68E+02	3.47E-02	-478
Ac/BTSE	1.02E-01	-508.1	3.77E+02	8.22E+01	3.71E-02	-570.3
Ac/Ppy ox	1.23E-04	-503	2.44E+05	9.91E-02	7.67E-05	-259
Ac/BTSE/Ppyox	2.75E-05	-485.6	7.47E+05	2.22E-02	6.46E-05	-475
Ac/Ppyox/BTSE	1.15E-05	-495	1.27E+06	9.25E-03	9.66E-06	-317.4

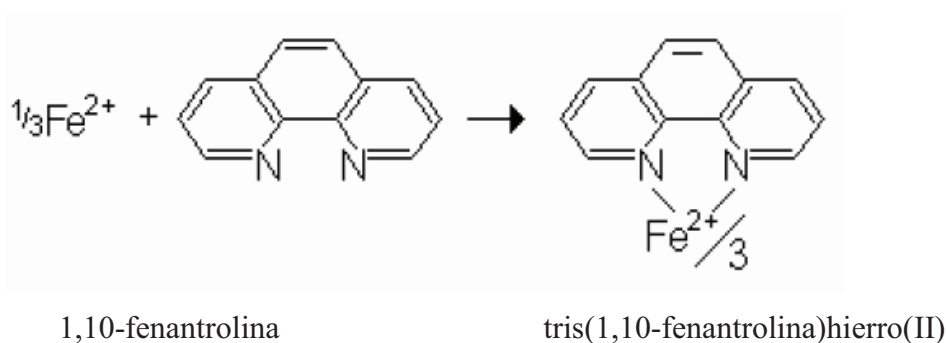
Comparando estos valores con los obtenidos antes de exponerse al medio de cloruros por 7 días, no existe gran diferencia en los valores. Las velocidades de corrosión se mantienen en el mismo orden de magnitud y los potenciales de corrosión se desplazan ligeramente hacia potenciales más negativos.

5.7 Determinación de hierro oxidado por UV – visible

Cuando el acero es sumergido en una disolución corrosiva las especies formadas en disolución corresponden a Fe^{2+} y Fe^{3+} , la determinación de estas nos indicará el grado de corrosión del sustrato de acero. Para realizar este análisis se adicionó una disolución de hidroxilamina, la cual provoca la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} mediante la reacción



Una vez que tenemos todas las especies de hierro se añade fenantrolina, con el fin de formar el complejo tris(1,10-fenantrolina)hierro(II) de color rojizo, y cuya longitud de onda de absorción es 510 nm.



De esta manera, se sigue la generación de especies oxidadas del hierro cuando los diferentes recubrimientos, se dejan durante 5 días en una disolución de NaCl al 3%.

5.7.1 Sección experimental

Se prepararon los sustratos de acero al carbón con los diferentes recubrimientos, y se delimitó el área con cinta teflón para asegurar que el área geométrica de todos los electrodos fuera la misma.

Se colocó cada uno en un vaso de precipitados con 50 ml de NaCl al 3% tapados con parafilm para evitar evaporaciones.

Se sacaron alícuotas por duplicado a 1 hr, 5hrs, 1,2 y 5 días. A cada alícuota se le agregó 0.5 ml de hidroxilamina y a las alícuotas consideradas como blanco, se les agregó 0.5 ml de agua destilada. A las alícuotas “muestra” se les añadió igualmente 0.5 ml de fenantrolina.

Las medidas se realizaron en una ventana de longitudes de onda entre 400 a 550 nm.

Se analizaron las distintas alícuotas y se construyó una curva patrón, en base de la ecuación

$$[\text{Fe}^{2+}] = 6.154 * \text{Abs} (510\text{nm})$$

En donde Abs = es la absorbancia medida a una longitud de 510 nm

Para obtener las ppm de Fe^{2+} de la muestra.

Solución de fenantrolina.

Se disuelven 125 mg de monohidrato de 1,10-fenantrolina en 50 ml de agua destilada y 0.4 ml de HCl.

Solución de cloruro de hidroxilamonio.

Se prepara disolviendo 5 g de cloruro de hidroxilamonio en 50 ml de agua destilada.

5.7.2 Resultados

En el gráfico de la figura 5.31 se muestran los resultados obtenidos por UV-vis. La medida realizada a los 10 min de exposición no muestra diferencia en las concentraciones de Fe^{2+} obtenidas para todos los recubrimientos. Para el caso del acero, cuando transcurre una hora del tiempo de exposición no muestra cambio en la concentración de Fe (II), indicando que no es afectado por los iones cloruro y es hasta las 24 hrs donde se eleva este valor a 17 mg/l y llegando a alcanzar el quinto día un valor de 30 mg/l de iones Fe.

Cuando el acero es recubierto con las bicapas Acero/Ppy/BTSE y Acero/BTSE/Ppy el valor de hierro disuelto a los 5 días es menor (22mg/l) al obtenido por el acero sin recubrir (30mg/l). La bicapa Acero/BTSE/Ppyox muestra un incremento gradual en los valores de $[\text{Fe}^{2+}]$, sugiriendo que la capa no es estable y permite la oxidación del hierro. Sin embargo, la bicapa Acero/Ppyox/BTSE mantiene valores más pequeños de $[\text{Fe}^{2+}]$ durante todo el experimento, demostrando nuevamente el mejor comportamiento de este sistema a la protección del acero.

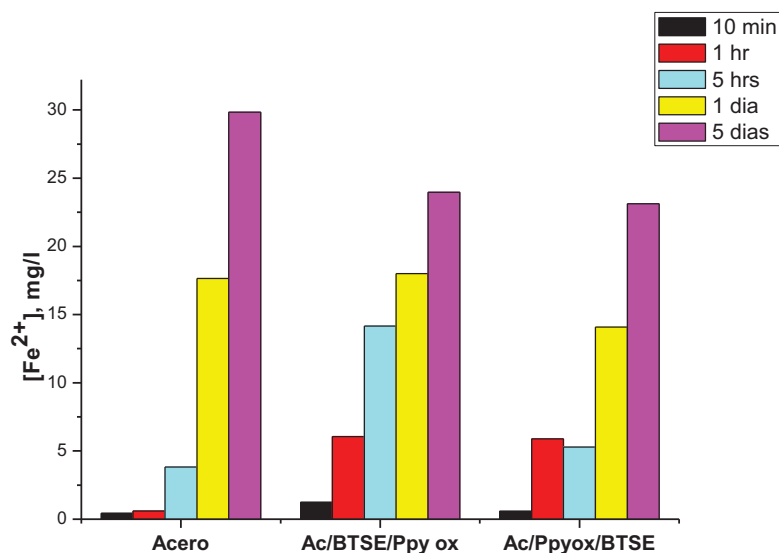


Figura 5.31.- Gráfico de la determinación por UV-visible de Fe^{2+} en la disolución de los sustratos expuestos.

Esta técnica tiene un límite de detección, ya que aunque en el grafico no es posible detectar gran cantidad de iones Fe en el primer tiempo (10 minutos), que nos indiquen corrosión, las curvas de polarización realizadas en las secciones anteriores nos indican lo contrario. Además de que después de cierto tiempo de exposición de los sustratos, la solución se satura y se forman hidróxidos, lo que hace imposible la determinación de la cantidad exacta de iones Fe en la disolución.

Por lo que esta técnica no es ampliamente analizada debido a los errores inherentes a la misma, y solo sirve como una comparación casi cualitativa.

5.8 Conclusiones

- Todas las bicapas muestran una disminución de 3 órdenes de magnitud de la velocidad de corrosión con respecto al acero, y un desplazamiento en casi todos los casos a valores de potencial más nobles.
- La bicapa Acero/Ppyox/BTSE presenta una mejor estabilidad, en un amplio rango de pH's, demostrando sus propiedades anticorrosivas en diferentes medios.

- Al realizar las curvas de polarización cíclica se observa que la bicapa Acero/Ppyox/BTSE es la menos propensa a sufrir daño por picadura.
- Al medir el potencial a circuito abierto en función del tiempo se observó que los recubrimientos Acero/BTSE/Ppyox o Acero/BTSE, no son estables y tienden a desprenderse, debido probablemente a la hidrolización del BTSE, al estar expuesto por mucho tiempo en la disolución de NaCl.
- La impedancia muestra valores pequeños para todos los recubrimientos, mostrando que estos no son estables a largos tiempos de exposición. La bicapa Acero/Ppyox/BTSE muestra valores pequeños de difusión de oxígeno molecular, sugiriendo que el polipirrol se reduce para reparar la capa de óxido.
- Cuando los electrodos son expuestos en un medio de cloruros, la bicapa Acero/Ppyox/BTSE, presenta los valores más pequeños de velocidad de corrosión y el potencial más noble con respecto al acero, comprobando de nuevo las propiedades autorreparadoras del polipirrol. Estos valores se confirman al realizar medidas de la cantidad de hierro oxidado en solución.

5.9 Bibliografía

1. Otero TF, Grande H., Rodríguez J., J. Phys. Chem. B 101 (1997) 8525.
2. Li Y, Qian R. Synth Metals. 28 (1989) c-127
3. B.A. Boukamp. Equivalent circuits, Report CT88/265/128, CT89/214/128, University of Twente, The Netherlands, (1989).
4. De Graeve, I.; Tourwé, E.; Biesemans M.; Willem, R.; Terryn, H. *Prog. Org. Coat.* 2008, 63, 38

Conclusiones Generales

Tras el análisis de los resultados obtenidos se concluyó que la realización de un pretratamiento es esencial para la obtención de buenos recubrimientos sobre el electrodo de aluminio.

El uso de un organosilano, facilita y sirve como anclaje para las películas de polipirrol. De los organosilanos utilizados, el de cadena más corta (S1) fue el que presentó los mejores resultados, con recubrimientos más homogéneos y menos porosos.

Los sustratos recubiertos con una película polipirrol donde se adsorbió después una capa de organosilano mostraron un buen comportamiento anticorrosivo en soluciones de NaCl.

Al analizar por SEM, los diferentes recubrimientos obtenidos sobre aluminio y acero se observó que de las bicapas son más homogéneas y menos porosas.

Los valores de impedancia obtenidos para el aluminio recubierto con las bicapas, demuestran capas estables a largos tiempos de exposición en medio de cloruros.

Las técnicas utilizadas demuestran que para el aluminio el recubrimiento más eficaz es la bicapa del organosilano y el polipirrol formado en medio de ácido oxálico presenta menos porosidad y mayor homogeneidad. Siendo la bicapa Al/Al₂O₃/S1/Ppy, la más estable en tiempos largos de exposición en medios de cloruros.

Todos los resultados apuntan a la viabilidad de estas capas como tratamiento anticorrosivo para el aluminio, siendo competitivos frente a recubrimientos utilizados industrialmente.

Los recubrimientos con organosilanos o polipirrol no protegen el acero de manera individual. Sin embargo, el uso de una película de organosilano ayuda a la

deposición del polipirrol, obteniendo bicapas que presentan buenas propiedades anticorrosivas.

Las dos bicapas preparadas presentan una disminución de cuatro órdenes de magnitud en la corriente de corrosión. La bicapa del organosilano y el Ppy formado en medio de ácido oxálico presenta menos porosidad y mayor homogeneidad.

La bicapa Acero/Ppyox/BTSE es la que muestra una mayor estabilidad, en un amplio rango de pH, y en exposición de medio de cloruros.

Los resultados observados en las pruebas de impedancia y de exposición a cloruros muestran que el uso de bicapas Si – Ppy como recubrimiento para el acero no es viable como método anticorrosivo para tiempos largos de exposición.

ANEXO A

TECNICAS EXPERIMENTALES

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Principios básicos: en el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

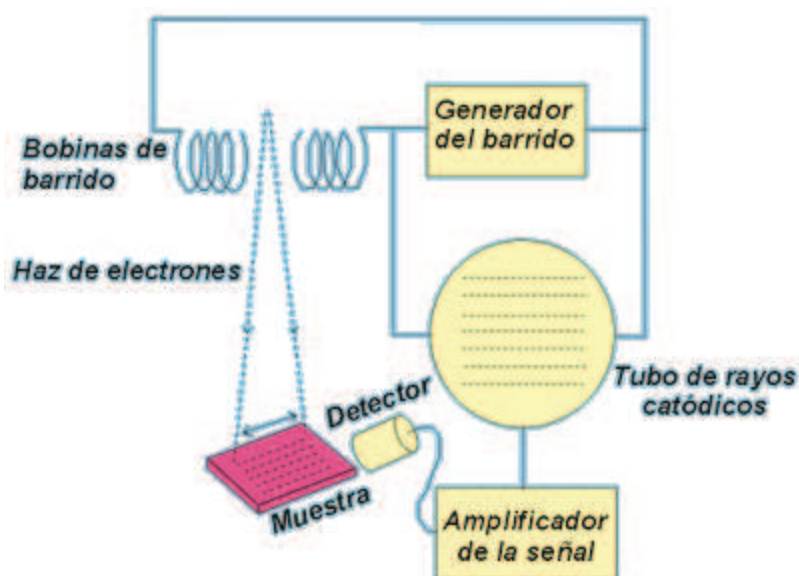


Figura 1.- Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La

intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde '10 hasta '200.000 con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear. El menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones.

Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada.

Modos de operación: si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los *electrones secundarios* y la generada por los *electrones retrodispersados*.

Con los *electrones secundarios* se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra.

La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados.

El espectro de radiación X emitido por un mineral (figura 2) puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de longitudes de onda. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda (λ) es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento a esa λ .

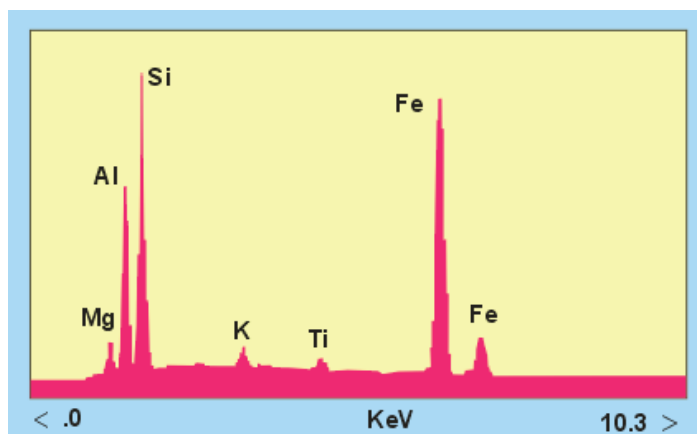


Figura 2.- Espectro de radiación X emitido por un mineral (EDAX).

Normalmente se obtiene un análisis cualitativo de los constituyentes mayoritarios y minoritarios de pequeñas áreas (1mm). Sin embargo, en muestras planas y bien pulidas es posible hacer análisis cuantitativos al comparar la intensidad de los rayos X a cualquier λ con la producida en una muestra estándar (patrón) de composición conocida. La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor del $\pm 2\%$ y los límites de detección están alrededor de las 100 ppm en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm en circunstancias excepcionales. Es preciso hacer una corrección (ZAF) en función de tres factores: número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F) antes de extraer los resultados cuantitativos.

Espectroscopía de absorción uv-vis

Muchas moléculas absorben luz visible o ultravioleta. La absorbancia de una solución aumenta cuando la atenuación del haz aumenta. La absorbancia es directamente proporcional a la longitud del paso óptico, b , y la concentración, c , de las especies

absorbentes. La Ley de Beer establece que $A = \epsilon bc$, donde ϵ es una constante de proporcionalidad, llamada absortividad molar.

Muchas moléculas absorben radiación a longitudes de onda diferentes. Un espectro de absorción mostrará un número de bandas de absorción correspondientes a grupos estructurales que están dentro de la molécula.

Transiciones electrónicas

La absorción de radiación UV o visible corresponde a la excitación de los electrones externos. Hay tres tipos de transiciones electrónicas a considerar:

1. Transiciones que involucran electrones π , σ y n .
2. Transiciones que involucran electrones de transferencia de carga.
3. Transiciones que involucran electrones d y f .

Instrumentación.

Este es un diagrama esquemático de un espectrofotómetro UV-VIS de doble haz.



Figura 3.- Diagrama esquemático de un espectrofotómetro UV-VIS de doble haz

Los instrumentos para medir la absorción de radiación UV o visible constan de los siguientes componentes:

1. Fuentes (UV y visible).
2. Selector de longitud de onda (monocromador).
3. Área de muestra.
4. Detector.
5. Procesador de señal y presentación de lectura.

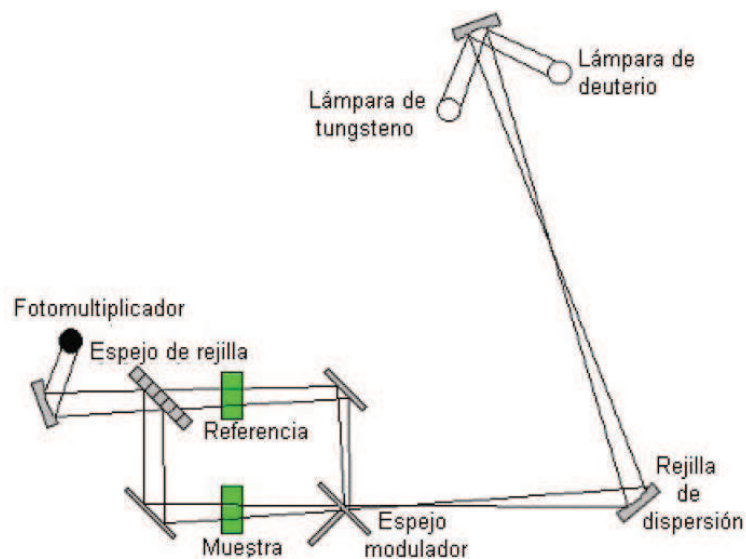


Figura 4.- Esquema de componentes del espectrofotómetro de un UV visible.

TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Polarización lineal

Como en cualquier proceso electroquímico, la velocidad de corrosión se mide en términos de corriente. Sin embargo, muchas veces nos referimos a la velocidad de corrosión en unidades de masa por unidad de área por unidad de tiempo. Para dar una idea, una corriente de corrosión de $8\mu A cm^{-2}$ en el acero, equivale a $20 mg dm^{-2} día^{-1}$.

La interconversión entre ambas magnitudes es sencilla si se conocen las leyes de Faraday y el peso atómico del material que sufre corrosión.

$$\frac{x\mu A}{cm^2} \times \frac{10^{-6} A}{\mu A} \times \frac{C}{s} \times \frac{1eq}{96.500C} \times \frac{10^3 mg}{1g} \times \frac{P_{atómico}}{n_{elect.}} \times \frac{86.400s}{día} \times \frac{10^2 cm^2}{dm^2} = mdd.$$

Ahora vamos a definir el llamado potencial de corrosión. Para hacerlo, debemos darnos cuenta de que la diferencia de potencial (ddp) entre los puntos anódico y catódico puede ser virtualmente cero. Así, el voltaje de la celda es cero, pero el metal

puede haber adquirido un potencial que se podría medir frente a un electrodo de referencia externo. Este es el potencial que se conoce como potencial de corrosión.

En cuanto a la corriente de corrosión, estará limitada por el paso más lento de toda la secuencia de etapas que tienen lugar en el proceso. Las posibilidades son:

- La transferencia electrónica en el ánodo.
- El transporte de especies a través del electrolito.
- La transferencia electrónica en el cátodo.

En el caso de la corrosión, el área disponible es fundamental. Hay que entender que la corriente neta es cero. Pero se define la corriente de corrosión como la corriente cuando se alcanza un estado estacionario.

La ecuación que relaciona la corriente eléctrica con cambios en el potencial del metal causados por una fuente externa es la ecuación de Butler-Volmer, cuya forma matemática es:

$$i = i_{corr} \left\{ \exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{\beta n' F \eta}{RT} \right) \right\} \quad (1)$$

Donde:

R = constante de los gases

T = temperatura

n = número de electrones en el proceso anódico

n' = número de electrones en el proceso catódico

F = constante de Faraday

i = densidad de corriente que fluye debido a que se aplica un potencial externo.

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión

α y β = coeficientes de transferencia

η = sobrepotencial.

El término $\exp \left(- \frac{\beta n' F \eta}{RT} \right)$ corresponde a la corriente catódica y el término $\exp \left(\frac{\alpha n F \eta}{RT} \right)$

corresponde a la corriente anódica.

Esta ecuación se puede representar como densidad de corriente en función del voltaje. La representación para el caso del hierro puede verse en la figura 5a y 5b, donde se muestra la curva del proceso global y las curvas de los procesos parciales.

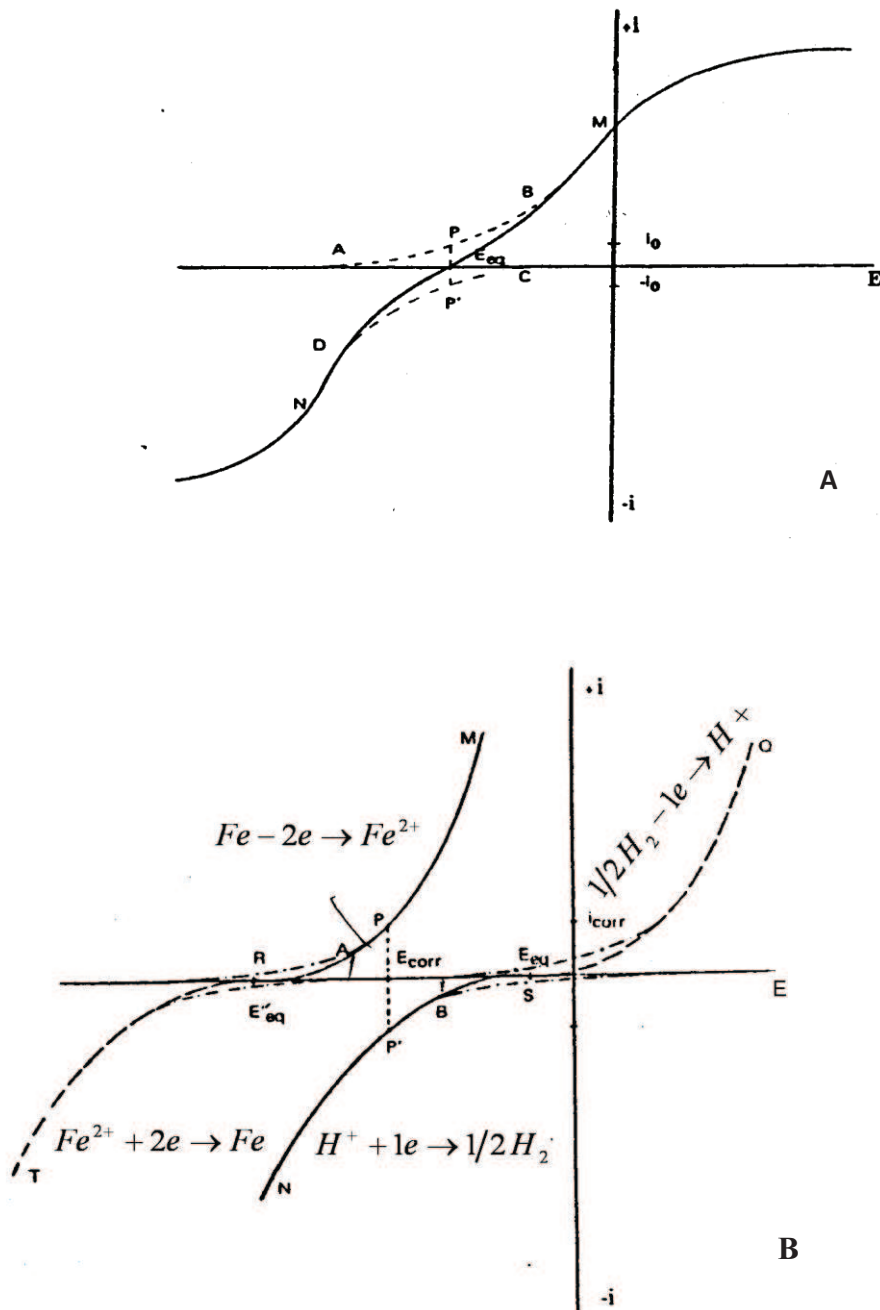


Figura 5.- Curva de corriente vs potencial del proceso global (A) y las curvas de los procesos parciales (B) de la corrosión del hierro.

Las curvas densidad de corriente-potencial pueden ser simplificadas mostrando solo la parte lineal, a estos diagramas se les llama de Tafel, por ser el primero que propuso este tipo de simplificación y son diagramas donde se representa el potencial en función del logaritmo de la densidad de corriente neta o total.

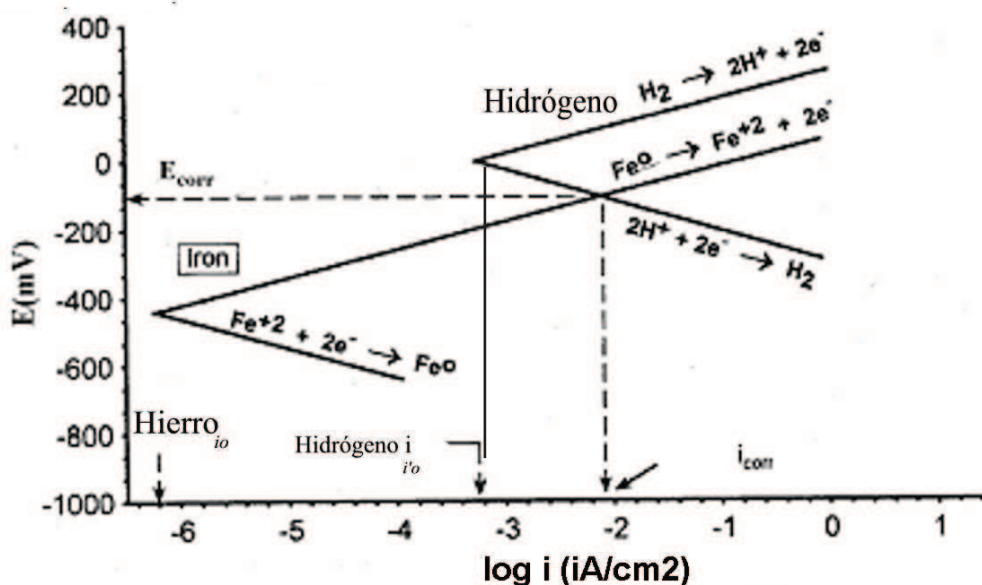


Figura 6.- Diagrama de la corrosión de hierro en medio ácido.

Estos diagramas pueden ser utilizados para el cálculo de la intensidad de corrosión. La figura 6 muestra un diagrama para la corrosión de Hierro en medio ácido.

En este diagrama se observan dos cosas principalmente:

- 1.- La rama catódica en el diagrama del hidrógeno se cruza con la anódica del hierro en un potencial a circuito abierto que es la combinación entre los valores a circuito abierto de las reacciones individuales, siendo este el $E_{\text{corrosión}}$ o E_{mixto}
- 2.- También la corriente de corrosión para las dos reacciones combinadas es mayor que las corrientes para las reacciones individuales.

Método de las pendientes de Tafel.

Este método se emplea a potenciales superiores a $+120$ y -120 mV del potencial a circuito abierto ó $E_{\text{corrosión}}$. La ecuación de B-V simplificada para sobrepotenciales altos supone despreciar una corriente frente a otra obteniendo:

$$\eta = E - E_{\text{corrosión}}$$

si el $\eta \geq 120 \text{ mV}$

$$i_T = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)$$

si el $\eta \leq -120 \text{ mV}$

$$i_T = i_{\text{corr}} \left[-\exp\left(-\frac{\beta n' F \eta}{RT}\right) \right]$$

conocidas como expresiones de Tafel, que en forma logarítmica se expresan como:

$$\ln i_t = \ln i_{\text{corr}} + \frac{\alpha n F}{RT} \eta$$

$$2.30 \log i_t = 2.30 \log i_{\text{corr}} + \frac{\alpha n F}{RT} \eta$$

Si se divide la expresión por 2.30

$$\log i_t = \log i_{\text{corr}} + \frac{\alpha n F}{2.30 RT} \eta$$

Despejando $\eta = f(\log i_t)$

$$\eta = -\frac{2.30 RT}{\alpha n F} \log i_{\text{corr}} + \frac{2.30 RT}{\alpha n F} \log i_t$$

Si se representa $\eta = f(\log i_t)$, se obtiene una línea recta de pendiente $\frac{2.30 RT}{\alpha n F} = b_a$

llamada pendiente de Tafel, en este caso será la pendiente de Tafel anódica. Del mismo modo desarrollando la expresión para $\eta \leq -120 \text{ mV}$, es decir la rama catódica obtendremos:

$$\ln |i_t| = \ln i_{\text{corr}} - \frac{\beta n' F}{RT} \eta$$

$$2.30 \log |i_t| = 2.30 \log i_{\text{corr}} - \frac{\beta n' F}{RT} \eta$$

Dividiendo todo por 2.30

$$\log|i_t| = \log i_{corr} - \frac{\beta n' F}{2.30 RT} \eta$$

$$\eta = + \frac{2.30 RT}{\beta n' F} \log i_{corr} - \frac{2.30 RT}{\beta n' F} \log|i_t|$$

Si se representa $\eta = f(\log|i_t|)$

$$-\frac{2.30 RT}{\beta n' F} = b_c = \text{Pendiente de Tafel catódica}$$

Si representamos η frente a $\log i$ se obtiene una representación como indica la figura 7A. Las pendientes de Tafel tienen unidades de volt/década esta figura también ilustra como calcular la pendiente catódica.

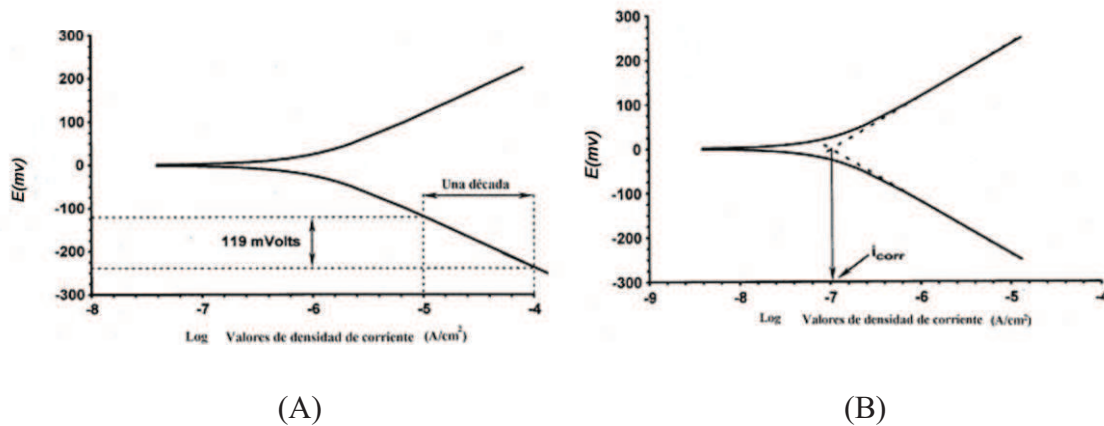


Figura 7.- Representación grafica de η frente a $\log i$ (A) y obtención de la corriente de corrosión de esta grafica (B).

La corriente de corrosión se puede obtener directamente de las gráficas de Tafel por intersección de ambas ramas como se observa en la figura 7B. Conocida la i_{corr} se puede calcular la velocidad de corrosión en mdd utilizando para la conversión las leyes de Faraday.

Método de polarización lineal ó resistencia a la polarización.

El método de polarización lineal se basa en medidas de corriente en un margen de potencial estrecho entre +20 y -20 mV con respecto al potencial a circuito abierto o

$E_{\text{corrosión}}$. Al utilizar márgenes de potencial pequeños es un método no destructivo. La representación que se obtiene con este método se puede observar en la figura 8.

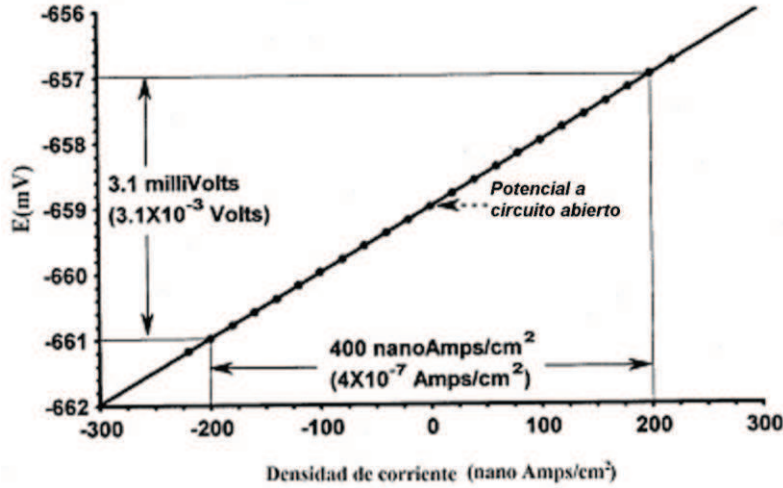


Figura 8.-. Representación grafica del método de polarización lineal.

Si nos fijamos en la ecuación de Buttler-Volmer y teniendo en cuenta que si $x \rightarrow 0$ $e^x = 1+x$ y $e^{-x} = 1-x$; la ecuación (1) se reduce a:

$$i_t = i_{corr} \left(\frac{\alpha n F}{RT} + \frac{\beta n' F}{RT} \right) \eta$$

$$i_t = i_{corr} \left(\frac{1}{ba} + \frac{1}{|bc|} \right) 2.3 \eta$$

$$i_t = i_{corr} \left(\frac{ba + |bc|}{ba |bc|} \right) 2.3 \eta$$

$$ba = \frac{2.3 RT}{\alpha n F}, \quad |bc| = \frac{2.3 RT}{\beta n' F}$$

de la pendiente de la figura 6 se obtiene:

$$\text{pendiente} = \frac{\eta_{\text{=voltios}}}{i_{t=A/cm^2}} = Rp = \Omega/cm^2 \quad (\text{resistencia de polarización})$$

$$i_{corr} = \frac{I}{2.3Rp(ba + |bc|/ba|bc|)}$$

introduciendo Rp y los valores de ba = pendiente de Tafel anódica y |bc| = valor absoluto de la pendiente de Tafel catódica obtenidos en el apartado anterior, se calcula i_{corr} y una vez calculada se pasa a velocidad de corrosión en mdd, el cual nos indica, unidades de masa por unidad de área por unidad de tiempo (miligramos decímetro cuadrado día) [A. Jones, “*Principles and prevention of corrosion*”, ed. M.P. Company.1992.]

La interconversión entre ambas magnitudes es sencilla si se conocen las leyes de Faraday y el peso atómico del material que sufre la corrosión.

$$\frac{\mu A}{cm^2} \cdot \frac{10^{-6} A}{\mu A} \cdot \frac{C}{s} \cdot \frac{1eq}{96500 C} \cdot \frac{10^3 mg}{1 g} \cdot \frac{Patómico}{n electr.} \cdot \frac{86400 s}{día} \cdot \frac{10^2 cm^2}{dm^2} = mdd \quad (2)$$

Ecorr vs tiempo

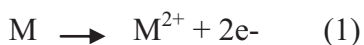
El potencial de circuito abierto (potencial de equilibrio, potencial de corrosión) es el potencial en el cual no hay ninguna corriente; es decir los experimentos basados en la medida del potencial de circuito abierto son experimentos potenciométricos. En este ensayo de corriente continua se sigue la evolución del potencial de las muestras en circuito abierto (potencial de corrosión, E corr) con el tiempo. Se obtiene así una información sobre el estado activo o pasivo y orientaciones cualitativas sobre la cinética de corrosión.

Disco Rotatorio

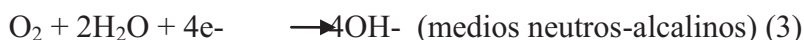
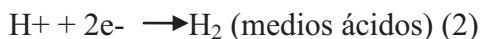
Los metales se corroen, principalmente, por un mecanismo electroquímico, esto es que se lleva a cabo una reacción química en la cual participan especies químicas y corriente eléctrica en forma de electrones. En los procesos de corrosión se da un

intercambio de especies en la superficie del sustrato, que se pueden resumir en las reacciones (1),(2) y (3):

Oxidación:



Reducción:



Un electrodo de disco rotatorio (EDR) consiste en un disco pulido que constituye la superficie electroactiva rodeado por una funda aislante de diámetro sensiblemente mayor. Esta estructura rota en un eje perpendicular a la superficie del electrodo, de forma que se producen un patrón de flujo muy bien definido. La estructura rotatoria actúa como una bomba haciendo ascender la disolución verticalmente hacia arriba y después expulsándola lejos de las inmediaciones del electrodo.

Las curvas de polarización anódica brindan información sobre el mecanismo de corrosión de un material, mientras que las de polarización catódica lo hacen sobre la reacción de reducción. Estas curvas resultan de gran valor cuando se requiere conocer el comportamiento del proceso de corrosión de un material en un medio dado y se pueden establecer criterios para la evaluación y selección de materiales. Si la reacción catódica se detiene o se acelera, se afectará directamente el desarrollo de la reacción anódica. En general, las reacciones catódicas son las más lentas y controlan la velocidad de los procesos por los efectos siguientes (Arganis & Malo, 1998):

Activacional: Si hay suficientes especies en la interfase y el transporte de cargas es el paso limitante.

Difusional: Si no hay suficientes especies en la interfase y se debe esperar a que lleguen.

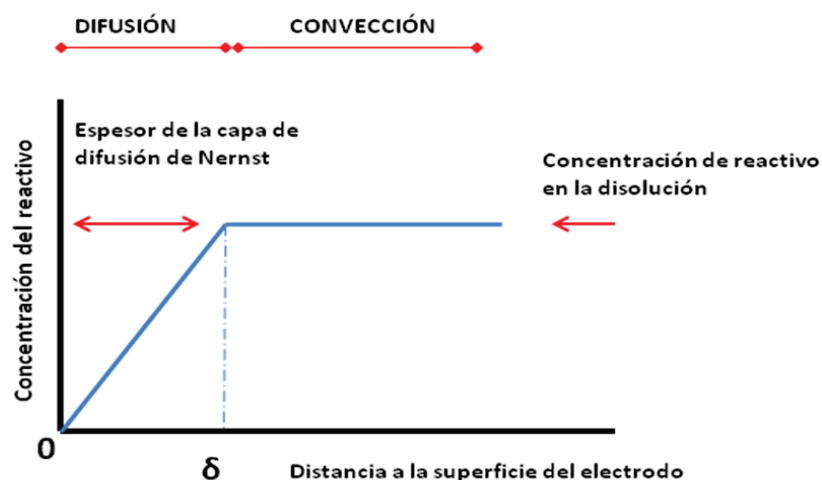


Figura. 9.- Representación de los perfiles de concentración en la capa de difusión, según el modelo de Nernst.

Debido a la naturaleza electroquímica de la corrosión, este fenómeno se ve influenciado por el potencial, concentración y velocidad del fluido. Por medio de dispositivos hidrodinámicos, puede modificarse la velocidad de transporte de masa desde el seno del electrolito hasta la interfase y estudiar así su efecto sobre el proceso de corrosión.

Existen dos formas principales de crear movimiento dentro de una celda electroquímica (National Association of Corrosion Engineers [NACE], 1994). La primera de ellas puede ser fijando el electrodo y haciendo circular fluido sobre la superficie por acción de una fuerza (generalmente presión). El segundo método consiste en mover el electrodo por rotación, para hacer que el fluido se mueva por la agitación que esto provoca. De esta forma se pueden crear patrones de flujo desde condiciones laminares hasta turbulentas, que pueden ser caracterizados por el concepto del número de Reynolds.

El electrodo de disco rotatorio (EDR) es un dispositivo que ayuda a mantener un patrón de flujo muy bien definido; consta de un disco en el extremo de un eje que gira a una velocidad angular controlada. Si la reacción es limitada por la velocidad de transporte de especies hacia la superficie, la distribución de corriente sobre el disco será uniforme y la densidad de corriente promedio en el electrodo puede ser descrita por la ecuación (4) o ecuación de Levich (NACE, 1994).

$$i_{\text{lim}} = 0,62nFC_b D^{0,67} \nu^{-0,167} \omega^{0,5} \quad (4)$$

Donde:

i_{lim} es la corriente límite,

n es el número de electrones transferidos

F es la constante Faraday

C_b es la concentración de la especie reaccionante,

D es el coeficiente de difusión

ν es la viscosidad cinemática

ω es la velocidad angular.

El concepto de la capa de difusión de Nernst permite calcular la densidad de corriente en un EDR para potenciales donde la reacción en el electrodo este controlada por transporte de materia. Debido a que en estas condiciones la concentración de las especies electroactivas en la superficie del electrodo es cero, la densidad de corriente límite (j_L) viene dada por

$$j_L = n \times F \times D \times c / \delta \quad [2]$$

La sustitución de la ecuación [1] en [2] lleva ala ecuación de Levich.

$$j_L (\text{Am}^{-2}) = 0.62 \times n \times F \times D^{0.67} (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \times \omega^{0.166} (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) \times c (\text{molm}^{-3}) \times \omega^{-0.5} (\text{rads}^{-1}) \quad [3]$$

donde n es el número de electrones que intervinieron en la reacción electródica, F es el numero de Faraday (9600 Cmol^{-1}), ν es la viscosidad cinemática, c es la concentración de las especies electroactivas en la disolución, ω es la velocidad de rotación (rads^{-1}).

Si el proceso electroquímica esta controlado por el transporte de materia, se deduce de la ecuación [3] que la representación grafica j_L vs $\omega^{0.5}$ es lineal y pasa por el origen. Además se puede comprobar también que la densidad de corriente límites es proporcional a la concentración, y que D puede ser determinado cuando ν es conocida.

Impedancia

El método EIS es una técnica que permite un acceso más cómodo a los fenómenos electroquímicos característicos de la muestra. Esta técnica utiliza corrientes alternas de baja amplitud para conseguir el espectro en frecuencia de la probeta en un cierto medio agresivo. Es un método muy sensible que permite estudiar la probeta incluso en medios poco conductores. Además, esta técnica nos da informaciones sobre el mecanismo de corrosión.

Una ventaja muy importante de EIS sobre otras técnicas electroquímicas es que permite la determinación de un modelo teórico del conjunto probeta-medio en forma de un circuito electrónico. En efecto, el gráfico resultante de las mediciones consiste en un barrido en frecuencia de la impedancia de la probeta. De este gráfico se puede obtener un circuito equivalente cuyo comportamiento en frecuencia será lo más cercano al de la probeta. Sin embargo, la complejidad de los resultados obtenidos dificulta a veces la interpretación de estos últimos.

La impedancia de electrodo puede ser modelada como la suma de una resistencia de contacto y una impedancia electroquímica. La resistencia de contacto viene dada por la dificultad que opone el terreno al paso de corriente en las proximidades del electrodo. Consideremos un electrodo puntual en la superficie de un terreno homogéneo de resistividad ρ (Figura 10).

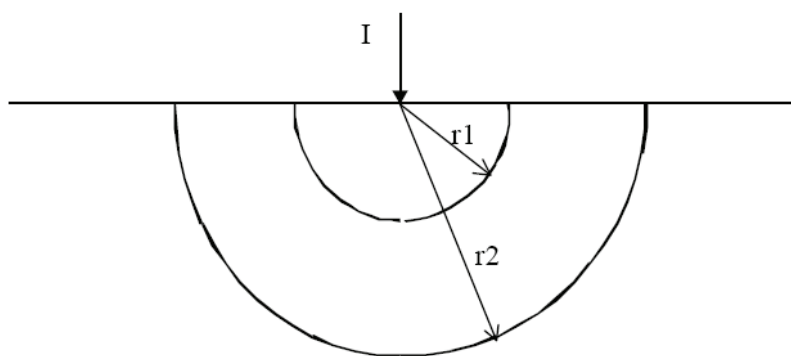


Figura 10.- Electrodo puntual de corriente en la superficie de un terreno

El potencial V_I a la distancia r_I del electrodo será

$$V_1 = \frac{\rho I}{2\pi r_1}$$

A la distancia r_2 el potencial valdrá

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi r_2}$$

La resistencia de la capa semiesférica comprendida entre r_1 y r_2 será

$$R = \frac{V_1 - V_2}{I} = \frac{\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

Si r_1 y r_2 difieren entre sí una cantidad pequeña dr

$$R \cong \frac{\rho}{2\pi r^2} dr$$

La corriente I va atravesando sucesivamente capas semiesféricas cuyas resistencias respectivas decrecen con el cuadrado de la distancia. Por lo tanto, las capas de mayor radio influyen poco en la resistencia de contacto, concentrándose ésta en la inmediata proximidad del electrodo. Si suponemos que éste tiene forma semiesférica de radio r_c , la resistencia de contacto R del electrodo, entendida como la comprendida entre el electrodo y el infinito, es

$$R_c = \frac{V_c}{I} = \frac{\rho}{2\pi r_c}$$

La impedancia electroquímica del electrodo mide la oposición al paso de corriente, que presenta la interfaz entre electrodo y electrolito. La Figura 11 es un modelo simplificado que, además, incluye la resistencia de contacto y el potencial E generado en la interfaz electrodo- electrolito. C_s es la capacidad de la superficie del electrodo, R_p es una resistencia. La impedancia equivalente se ha obtenido sin considerar el potencial E . A

frecuencias altas el condensador C_s presenta baja impedancia, por lo que la impedancia de electrodo será R_c

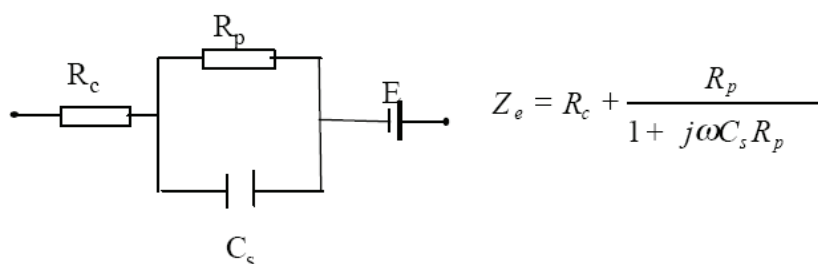


Figura 11.- Modelo simplificado de la impedancia de electrodo

Elementos electrónicos utilizados para el circuito equivalente

Los elementos utilizados son los habituales que existen en electrónica linear: condensadores C, resistencias R, e incluso inductancias L.

En el caso de corrosión más simple se obtiene un comportamiento parecido al del circuito de Randles. El circuito de Randles consiste en R_s en serie con un bloque R_p en paralelo con C_{dl} . R_s representa entonces la resistencia del electrolito, R_p la resistencia de polarización, C_{dl} la capacidad de doble capa.

Obtención del diagrama

Para obtener una modelización correcta de los datos medidos, se puede utilizar diagramas lineales, en casos poco estables. Esto consiste en dibujar los diagramas Z' frente a $\omega Z''$ (1) y Z' frente a Z'' (2) en el mismo papel. La curva (1) cruza el eje Z' en $R_p + R_s$ y tiende hacia una recta horizontal de valor $Z' = R_s$. La curva (2) cruza el eje Z' en R_s y tiende hacia una recta horizontal de valor $Z' = R_s + R_p$. La pendiente de la curva (1) vale $-R_p C$ mientras la de la curva (2) vale $1/R_p C$. Estos diagramas lineales suelen presentar menos dispersión que los de Nyquist.

Gráficos obtenidos

Se obtienen los valores del modelo y del ángulo de fase para cada frecuencia. Con estos datos se pueden dibujar varios gráficos distintos, siendo cada uno más adaptado para cierta parte del análisis de resultados.

- Diagrama de Bode

Es una representación de la evolución del módulo y del ángulo de fase con la frecuencia. Permite discriminar más fácilmente dos constantes de tiempo próximas.

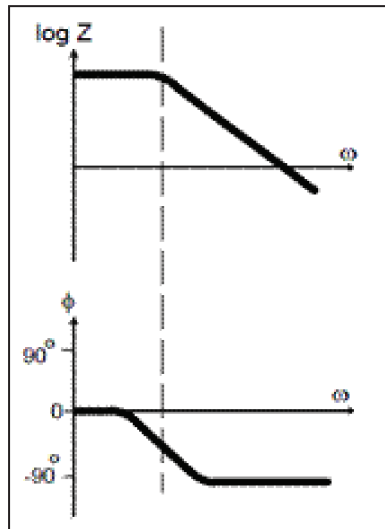


Figura 12.- Diagramas de impedancia Diagrama de Bode

- Diagrama de Nyquist

Es el más utilizado. Consiste en dibujar la parte imaginaria del módulo, Z'' , en función de su parte real, Z' . La frecuencia no aparece explícitamente. Un caso simple de corrosión - circuito de Randles- resulta en un semicírculo centrado en $(R_s + \frac{1}{2}R_p; 0)$ y de radio $\frac{1}{2}R_p$.

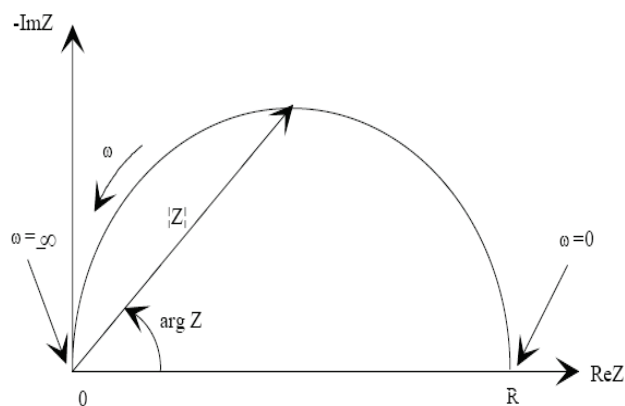


Figura 13.- Diagramas de impedancia Diagrama de Nyquist

- Diagrama de Randles

Este diagrama consiste en representar la parte real del modulo en función de $Z^{1/2}$. La aparición de una recta de pendiente $1/2$ indica la presencia de un componente de Warburg, característico de poros en una capa pasiva y, pues, de una picadura.

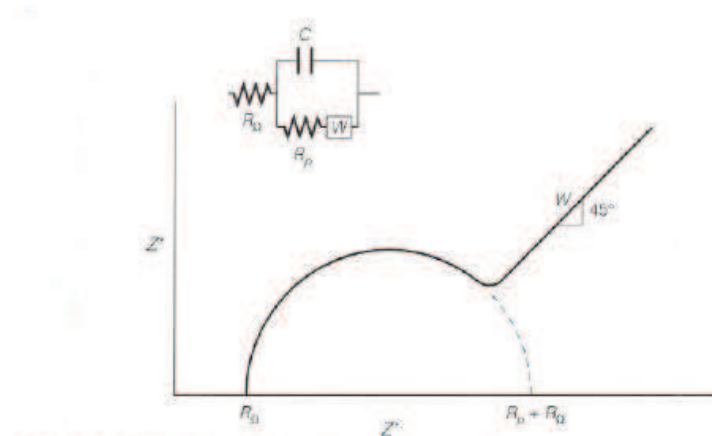


Figura 14.- Diagramas de impedancia Diagrama de Randles

A parte de estos tres diagramas principales, existen varios otros tipos de representar los datos para hacer aparecer ciertos valores más fácilmente

Como determinar los parámetros del circuito

Los parámetros del circuito se pueden determinar mediante análisis del diagrama $Z'Z''$. R_s se halla a la intersección del semicírculo y del eje Z' , mientras R_p se determina por diferencia entre el punto de intersección de baja frecuencia y el de alta frecuencia. C se halla por $\omega_{\max} = 1/CR_p$, donde ω_{\max} es la pulsación en rad.s^{-1} para el punto mas alto del semicírculo. También se puede determinar R_p mediante el ángulo de fase máximo, pero este método es menos exacto. En este caso se aplica: $R_p = 2|Z| \tan \omega_{\max}$.

Microscopio electroquímico

La técnica de microscopía electroquímica de barrido (scanning electrochemical microscope, SECM) forma parte de la familia de las técnicas de investigación de microscopia de barrido (scanned probe microscope, SPM). Estas funcionan escaneando o

“rastreando” la muestra por medio de un microsensor colocado a una cierta distancia de la superficie de esta. Esto le permite la observación de reacciones electroquímicas localizadas e influir sobre ellas. Por lo tanto, este tipo de microscopios puede ser usado para realizar caracterización con alta flexibilidad.

SECM genera la imagen de un parámetro de la disolución del electrolito por medio de un microsensor electroquímicamente activo. En la mayoría de los casos, el microsensor del SECM es un ultramicroelectrodo (UME) y la señal obtenida es una corriente Faradaica originada de la electrólisis de las especies en disolución.

Se puede considerar a SECM como una excelente herramienta para examinar interfases locales, propiedades electroquímicas y reacciones que se llevan a cabo en la superficie del sustrato.

Entre las características más destacadas del SECM se encuentra su alta resolución (intervalo de submicrómetros) y su gran área de barrido (50 x 50 mm). El sistema que sostiene los tres ejes del posicionador está hecho de grafito lo que le proporciona alta estabilidad, además se encuentra disponible para sistemas de baja y alta resolución (precisión de 15nm) [Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

El SECM es apto para el análisis de superficies (observación de corrosión de metales), deposición de metales y polímeros conductores, proyección de imagen de actividad enzimática y centros catalíticos, control local de pH, caracterización de membranas biológicas y estudios cinéticos. [Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

Instrumentación

- El SECM está conformado por posicionadores piezoeléctricos, biponteciostato, hardware de computadora. (Figura 15).

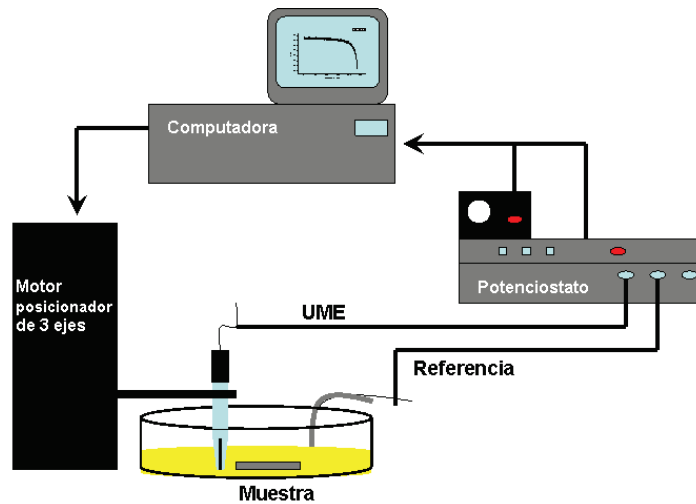


Figura 15. Diagrama de bloques de SECM [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

Microsensor electroquímico

El componente más importante del SECM es el microsensor. Un microsensor común es el basado en una geometría en forma de disco incrustado (figura 16)

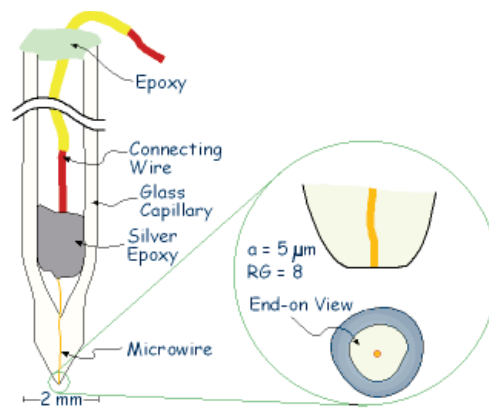


Figura 16. SECM microsensor tipo disco [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.].

Los microsensors en forma de disco se elaboran usualmente con alambres microscópicos (oro, platino y grafito) en tubos de vidrio. La sección final después de ser pulida presenta la forma de un disco incrustado. El microsensor debe estar colocado dentro del vidrio aislante de tal forma que se tenga un cono truncado. Esto permite al

microsensor aproximarse más cerca de la superficie del sustrato. Un electrodo típico de disco debe tener un radio a de 1 a 25 μm , el diámetro del electrodo determina la resolución que puede lograrse. Se procura que el radio aislante sea de 3 a 10 veces más grande que el radio del electrodo (radio RG).

Proyección de imagen de SECM

El microsensor electroquímico se conecta al bipotenciostato y los servomecanismos de precisión (posicionadores), estos como su nombre indican producen la aproximación del microsensor a una superficie; como contraelectrodo se utiliza la superficie a la que se le interesa medir su electroactividad. El electrodo se somete a una perturbación electroquímica, y en presencia de un mediador redox registra una corriente de respuesta que es función de la distancia (x) a la superficie a realizar el barrido y de la conductividad de la superficie a monitorear (σ).

Un requisito de las técnicas SPM es que la señal del microsensor debe ser perturbada en forma reproducible por la presencia de la superficie del material que está siendo observado. Los dos métodos principales para la proyección de imagen son la regeneración (feedback) y la generación / recolección (G/C).

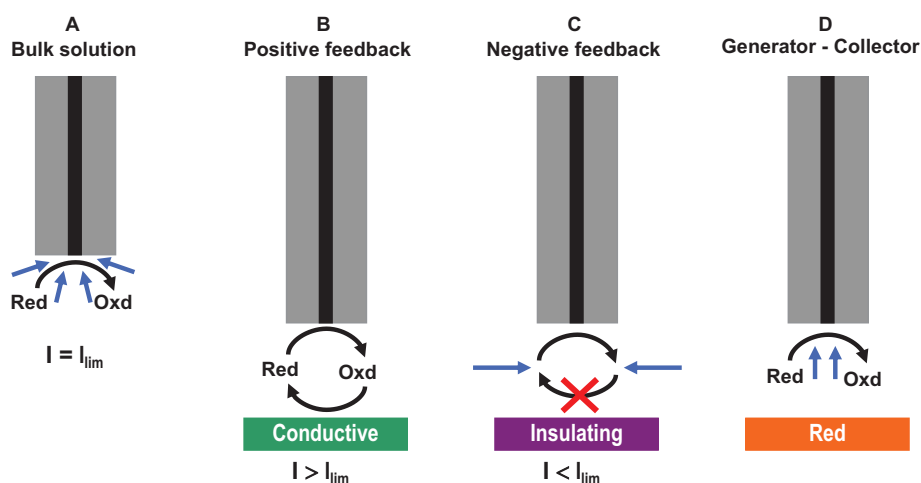


Figura 17. Métodos para la proyección de imagen: (A) Disolución, (B) Regeneración positiva, (C) Regeneración negativa, (D) Generador – recolector .

En nuestro caso solo utilizamos la regeneración (feedback), en la cual se usa la corriente Faradaica que fluye de la electrolisis, a un potencial constante aplicado, de una especie mediadora (ej. $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) de la superficie del sustrato hacia el microsensor UME. Cuando el electrodo está lejos de la superficie la corriente es conducida por el flujo hemisférico del sustrato hacia el microsensor ($3A$). Generalmente, la difusión hemisférica del mediador hacia el disco electroactivo del microelectrodo está controlando la corriente del microsensor y el valor de límite de difusión en estado estacionario medido en el seno de la disolución ($I = I_\infty$).

Sin embargo cuando el microsensor está cerca de la superficie, la cercanía y la naturaleza del sustrato comienzan a perturbar fuertemente la corriente del microsensor. De esta forma se obtiene una señal característica para superficies aislantes o conductoras.

Regeneración positiva

Cuando la superficie del sustrato es electroactiva (conductora) algunas de las especies pueden reaccionar nuevamente volviendo a su estado original de oxidación. Por lo tanto, la corriente aumenta ($I > I_\infty$) y el proceso se vuelve más efectivo a medida que disminuye la separación entre microsensor – sustrato (Fig. 18).

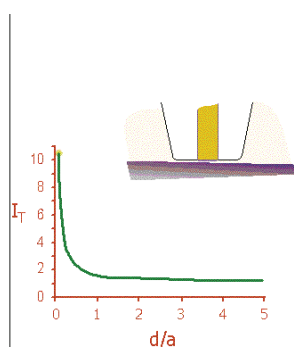


Figura 18. Curva de una Regeneración positiva

Regeneración negativa

Cuando la superficie del sustrato es inerte (aislante) se inhibe la difusión de las moléculas del mediador hacia el electrodo del microsensor. Esto produce una caída de corriente en el microsensor ($I < I_{\infty}$) con la disminución de la distancia, d . Este es el caso de los tejidos celulares, donde la corriente decae casi a cero, con lo que se puede realizar un posicionamiento muy preciso del microsensor (Fig. 19)

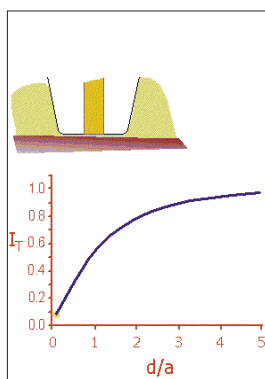


Figura 19. Curva de una Regeneración negativa

Tanto la regeneración positiva como la negativa son altamente dependientes de la distancia. Existe una distancia óptima en la cual se puede posicionar el electrodo a una distancia que permite obtener una imagen de la superficie, según sea conductora, existan especies reactivas o no conductoras. Las curvas de aproximación (I/I_{∞} vs. la separación microsensor – sustrato) son útiles para obtener la posición del microsensor SECM a una distancia de trabajo apropiada dentro de un régimen de “campo – cercano”. Esta distancia normalmente es unas pocas veces el radio del microsensor SECM o menos.

Cámara de niebla salina

Los ensayos de laboratorio, llamados también ensayos rápidos se efectúan tratando de exagerar las condiciones de exposición que se presentan en servicio.

Entre los ensayos de laboratorio se encuentran los siguientes:

Inmersión total o parcial: Este ensayo suele utilizarse para producir condiciones naturales que se dan en ambientes corrosivos.

Ensayos de Simulación Atmosférica: Son aquellos ensayos de laboratorio que se usan para producir tipos de corrosión que se dan al exponer las aleaciones a los distintos tipos de atmósferas en su uso normal.

Exposición a Vapores Nítricos: Consiste en colocar las probetas suspendidas sobre un Erlenmeyer de cuello largo lleno parcialmente de ácido nítrico a 50°C. Este método se ha empleado principalmente para evaluar la resistencia de algunos cromados y latones a ciertas atmósferas industriales en las cuales el agente corrosivo suele ser vapores nítricos.

Atmósferas Húmedas:

Este tipo de ensayos son especiales para simular condiciones en regiones tropicales por medio de condensación de agua, debido a cambios ostensibles de temperatura, y así estudiar efectos de agentes corrosivos que secos son inofensivos al metal.

Entre los de este tipo se encuentran los ensayos de niebla salina.

El objetivo de un ensayo acelerado de corrosión es simular en el laboratorio el comportamiento de un producto frente a la corrosión en campo. Esto permite, de forma rápida, avanzar en el desarrollo del mismo. Los ensayos de niebla salina han sido y son muy utilizados para el desarrollo de recubrimientos metálicos, pinturas o tratamientos y pretratamientos aplicados a metales recubiertos.

El ensayo de niebla salina clásico consiste en pulverizar, dentro de una cámara de ensayos, una disolución de 50 g/l de NaCl, a una temperatura de 35 °C y un pH comprendido entre 6.5 y 7.2. Sin embargo, este ensayo no se puede extrapolar a las condiciones reales de servicio, siendo útil únicamente a nivel comparativo o de especificación del fabricante (determinadas “horas de duración en niebla salina”).

Como mejora al ensayo de niebla salina, la industria del automóvil ha desarrollado ensayos de corrosión que combinan pulverización de niebla salina con ciclos de humedad y secado. Los ensayos cíclicos se aproximan más al comportamiento real, aunque tampoco se puede correlacionar el resultado del ensayo con el comportamiento del producto en condiciones reales.

Los ensayos en cámaras de corrosión suelen utilizarse para evaluar el comportamiento de recubrimientos metálicos, pinturas y tratamientos y pretratamientos en metales recubiertos. Los ensayos de niebla salina están muy extendidos en aceros galvanizados, por ejemplo, donde se puede evaluar tanto la protección del recubrimiento como el deterioro estético del mismo.

Entre los ensayos más destacados se pueden mencionar:

- Ensayo de niebla salina continuo (normas ASTM B117, UNE 112017, DIN 50021)
- Ensayos cíclicos de corrosión.



Figura 20.- Cámara de niebla salina

Bibliografía:

Levich , V. G., 1962, Physicochemical Hydrodynamics; Prentice – Hall

Pletcher, D. 1991, A first course in Electrode Processes; Electrochemical Consultancy.

"Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy", Princeton applied research, Application Note AC-1.

<http://www.princetonappliedresearch.com/products/appnotes.cfm>

A. J. Bard L. R. Faulker, Electrochemical Methods. Fundamental and Applications, Wiley, Nueva York, 2001.

Jones D. A, “Principles and prevention of Corrosion”, Macmillan Publishing Company (1992).